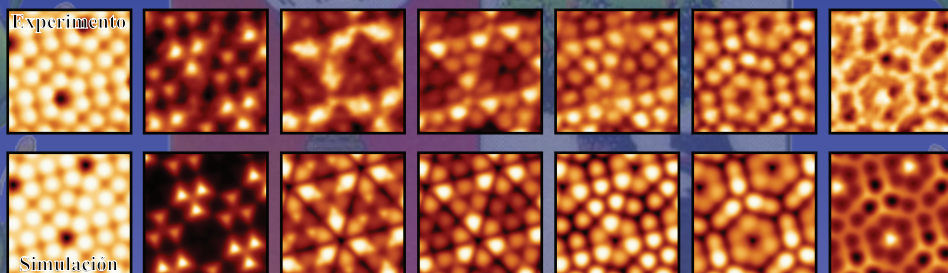


Integración de Simulaciones *Ab Initio* de Imágenes y Espectros de Efecto Túnel con Experimentos

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID



*Memoria que presenta D. Óscar Paz y Paz
para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas
por el Departamento de Física de la Materia Condensada
de la Universidad Autónoma de Madrid*

Director: José M. Soler Torroja

Julio 2007

MIEMBROS DEL TRIBUNAL

- Félix Ynduráin,
Departamento de Física de la Materia Condensada,
Universidad Autónoma de Madrid.
- Julio Gómez-Herrero,
Departamento de Física de la Materia Condensada,
Universidad Autónoma de Madrid.
- Ricardo García,
Instituto de Microelectrónica de Madrid,
Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Nicolás Lorente,
Institut de Ciència de Materials de Barcelona,
Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Jorge Cerdá,
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid,
Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

*A mis padres,
y mi hermana*

A Ana

PRÓLOGO

Esta memoria representa parte del trabajo desarrollado en el Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad Autónoma de Madrid, bajo la tutela del Prof. José M. Soler, para la realización de una Tesis Doctoral.

El tema central de la Tesis es la simulación de imágenes de Microscopía de Efecto Túnel, desarrollándose un nuevo método computacional para el cálculo eficiente de la corriente túnel entre dos sistemas. Se utilizan para ello métodos de cálculos de estructura electrónica basados en primeros principios, y más concretamente dentro del marco de la Teoría del Funcional de la Densidad. Este nuevo enfoque ha servido de aplicación para la caracterización de algunas superficies limpias, así como en el estudio de diferentes adsorbatos sobre ellas.

Con objeto de contextualizar adecuadamente el problema, se ha procurado citar las publicaciones más relevantes en el asunto. Salvo el uso de estos conocimientos bien establecidos, la propuesta de esta Tesis Doctoral debe considerarse un trabajo original del autor, y bajo la supervisión del tutor.

El perfil del manuscrito es como sigue:

- Un capítulo inicial sirve de breve introducción a la Teoría del Funcional de la Densidad y a las bases de la Microscopía de Efecto Túnel.
- En una primera parte, se presentan dos capítulos dedicados a la teoría del microscopio. El primero de ellos resume los avances presentes para calcular la corriente túnel. El capítulo 2 está dedicado íntegramente a la propuesta principal de esta Tesis para la simulación de imágenes y espectros de efecto túnel.
- La segunda parte consta de varios capítulos, en cada uno de ellos se expone una aplicación diferente del método de simulación desarrollado. Los sistemas estudiados son: (i) las superficies reconstruídas Si(111)-(7×7) y Ge(111)-c(2×8), (ii) la adsorción de una molécula de PTCDA sobre Si(111)-(7×7), y (iii) la estabilidad y formación de agregados de átomos de Pb sobre la misma reconstrucción 7×7.
- Finalmente, una síntesis delimitando el problema abordado, el trabajo desarrollado y las conclusiones más relevantes.
- Para concluir, una serie de apéndices sobre cuestiones más técnicas.

Artículos publicados

Mi estancia en el departamento ha dado lugar a las siguientes publicaciones científicas:

- Electron correlation in the Si(100) surface,
ÓSCAR PAZ, ANTÔNIO J. R. DA SILVA, JUAN JOSÉ SÁENZ Y EMILIO ARTACHO,
Surface Science **482–485**, 458–463 (2001).
- Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations,
JAVIER JUNQUERA, ÓSCAR PAZ, DANIEL SÁNCHEZ-PORTAL Y EMILIO ARTACHO,
Physical Review B **64**, 235111 (2001).
- Fast *ab initio* simulation of STM images,
ÓSCAR PAZ, J. M. GÓMEZ-RODRÍGUEZ Y J. M. SOLER,
“Modeling and Simulating Materials Nanoworld,” vol. C,
Advances in Science and Technology, **44**, 261–269 (2004).
Editores: P. Vicenzini y F. Zerbetto, Faenza, Italia
- Tip and Surface Determination from Experiments and Simulations of
Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy,
ÓSCAR PAZ, IVÁN BRIHUEGA, JOSÉ M. GÓMEZ-RODRÍGUEZ Y JOSÉ M. SOLER,
Physical Review Letters **94**, 056103 (2005).
- Efficient and reliable method for the simulation of scanning tunneling images
and spectra with local basis sets,
ÓSCAR PAZ Y JOSÉ M. SOLER,
Physica Status Solidi (b) **243**, 1080–1094 (2006).

Financiación

Este proyecto ha estado financiado por la Comunidad de Madrid a través de una beca de formación de personal investigador, FPI-CAM.

ÍNDICE GENERAL

0	DFT Y STM, EN UNA CÁSCARA DE NUEZ	1
0.1	La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	3
	<i>La aproximación de Born-Oppenheimer</i>	4
	<i>Teoremas de Hohenberg-Kohn</i>	5
	<i>El esquema de Kohn-Sham</i>	10
	<i>Energía de Canje-Correlación</i>	12
	<i>El método SIESTA</i>	15
0.2	Microscopía y Espectroscopía de Efecto Túnel (STM/STS)	20
	<i>Descripción y diseño</i>	22
	<i>Resolución atómica</i>	24
	<i>Modos de operación</i>	25
	<i>Detalles experimentales</i>	27
	<i>Bibliografía</i>	29

I MÉTODOS DE SIMULACIÓN EN STM

1	TEORÍA DE LA CORRIENTE TÚNEL	35
1.1	El formalismo de Bardeen	36
	<i>El modelo de Tersoff-Hamann</i>	38
1.2	La teoría de Landauer-Büttiker	38
1.3	El formalismo de funciones de Green de no equilibrio	40

Bibliografía	41
--------------------	----

2 EL MÉTODO SIESTMULATOR 43

2.1 Objetivos	46
2.2 Corriente y elementos de matriz de túnel	47
2.3 Evaluación directa de M_{ts}	49
2.4 Propagación de funciones de onda	51
2.5 Integrales de superficie y volumen	55
2.6 La función de Green en la barrera túnel	58
2.7 Elementos de matriz de túnel como convoluciones	61
2.8 Ensanchamiento de niveles de energía	62
2.9 Parámetros de simulación prácticos	65
Bibliografía	67

II SIMULACIONES

Bibliografía	74
--------------------	----

3 PUNTAS MODELO 75

3.1 Composición, preparación y simulación	76
3.2 Puntas de wolframio	79
$W_{20}(111)$	82
$W_{35}(111)$ y $W_{64}(111)$	84
3.3 Puntas de silicio y germanio	86
$Si_{10}H_{15}$	87
$Si_{26}H_{31}$	89
$Ge_{10}H_{15}$ y $Ge_{26}H_{31}$	91
Bibliografía	93

4 LAS SUPERFICIES Si(111)-(7×7) Y Ge(111)-c(2×8) 95

4.1 Si(111)-(7×7)	98
<i>Simulación de topografías</i>	101
<i>Mapas de espectroscopía</i>	105
<i>Voltajes experimentales y teóricos</i>	108
4.2 Ge(111)-c(2×8)	112
<i>Resultados topográficos</i>	113

4.3	Eficiencia de las simulaciones	115
4.4	Conclusiones	116
	Bibliografía	117
5	ADSORCIÓN DE UNA MOLÉCULA DE PTCDA SOBRE Si(111)-(7×7)	123
5.1	La molécula PTCDA, C ₂₄ O ₆ H ₈	124
	<i>Estructura cristalina de volumen</i>	125
	<i>Estructura electrónica: Orbitales moleculares</i>	126
5.2	Comparativa de adsorción en metales y semiconductores	129
5.3	El sitio de adsorción	131
5.4	Relajación sobre el <i>corner hole</i>	134
	<i>Análisis estructural</i>	134
5.5	Estructura electrónica del sistema adsorbato/sustrato	137
	<i>Densidad proyectada de estados</i>	138
	<i>Desdoblamientos condicionados por simetría</i>	141
5.6	Topografías de STM	144
	<i>Imágenes tipo Tersoff-Hamann</i>	144
	<i>Simulación con punta de silicio</i>	145
	<i>La importancia de Σ en superficies con adsorbatos</i>	148
5.7	Caracterización del enlace Si-O-C	149
5.8	Conclusiones	151
	Bibliografía	152
6	FORMACIÓN Y ESTABILIDAD DE AGREGADOS ATÓMICOS DE Pb SOBRE Si(111)-(7×7)	157
6.1	Estructuras previas de Li <i>et al.</i>	160
6.2	Modelo para 6 átomos	163
	<i>Simulación de topografía</i>	165
6.3	Discriminación entre modelos de 4 y 7 átomos	166
	<i>Topografías</i>	169
6.4	Conclusiones	169
	Bibliografía	171

III CONCLUSIONES FINALES

IV APÉNDICES

A	CONVERSIÓN DE INTEGRALES DE SUPERFICIE EN INTEGRALES DE VOLUMEN	183
	A.1 Derivación alternativa de su relación	183
	Bibliografía	185
B	TRANSFORMADA DE FOURIER NUMÉRICA	187
	B.1 Transformada de Fourier Discreta.....	188
	B.2 Subrutinas FFT utilizadas.....	190
	Bibliografía	192
C	DESARROLLO DE SOMMERFELD	193
	C.1 Integrales en energía de la corriente túnel	194
	Bibliografía	195
D	DENSIDAD PROYECTADA DE ESTADOS	197
	D.1 Proyección sobre orbitales atómicos	198
	D.2 Proyección sobre autofunciones de un subespacio.....	198
	Bibliografía	199

ÍNDICE DE FIGURAS

1 Representación esquemática de las relaciones de Hohenberg-Kohn para el funcional de la densidad y la búsqueda del estado fundamental. Reproducida de la referencia [5].	8
2 (a) Forma del orbital 3s del átomo de magnesio en el compuesto MgO, para diferentes esquemas de confinamiento radial. (b) Representación de los diferentes potenciales confinantes. Gráficas tomadas de la referencia [44].	18
3 Seguimiento de las publicaciones relacionadas con el STM desde sus orígenes. Número total por cuatrienio. Se separa entre artículos con referencia directa en su título y con citas en el resto del texto [50].	21
4 Esquema de un microscopio de efecto túnel [53].	23
5 Aproximación de la barrera túnel por un potencial cuadrado, de anchura d y altura ϕ	24
6 Esquema de los modos de operación del STM. Izquierda: Corriente constante. Derecha: Altura constante.	26
2.1 Dibujo esquemático de la barrera de potencial entre punta y muestra para voltajes <i>bias</i> positivos aplicados sobre la muestra. Estados ocupados representados por círculos negros y vacíos en blanco. Se han sombreado las energías que más participan en la corriente.	48
2.2 (a) Representación de la superficie de integración Σ en el formalismo de Bardeen. (b) Potencial visto por cada electrodo aislado hacia la región de vacío.	49

2.3	(a) Representación esquemática de la propagación de valores de $\varphi_s(\mathbf{r})$ desde Σ_s hasta los puntos en la región de vacío, \mathbf{r}' . (b) Aproximación sobre el potencial de la muestra en esta propagación.	53
2.4	(a) Representación esquemática de la propagación de valores de $\varphi_s(\mathbf{r})$ definidos sobre la superficie matemática Σ_s , a través de la región de vacío hasta los puntos \mathbf{r}' de otra superficie Σ_t , usando la función de Green del vacío $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Σ_s (Σ_t) denota una isosuperficie de la densidad electrónica en las proximidades de la muestra (punta) [ver ecuación (2.12)]. (b) Aproximación de potencial constante en la región de vacío entre punta y muestra.....	54
2.5	Transformación de una integral de superficie en una integral sobre una rodaja de volumen, utilizando una función de constricción en el integrando. La superficie Σ_s se define como una isosuperficie de la densidad electrónica.	56
2.6	Transformada inversa de Fourier de $\tilde{g}_{ts}(k)$ y $\tilde{\tilde{g}}_{ts}(k)$, denotadas como $G_{ts}(\rho)$ y $\tilde{G}_{ts}(\rho)$ respectivamente ($\kappa_t=0,47$ Bohr ⁻¹ , $\kappa_s=0,72$ Bohr ⁻¹ , $\alpha=0,25$ Bohr). En la distancia ρ_m ambas difieren en una tolerancia predefinida (10 ⁻³).	60
3.1	Imágenes de puntas de wolframio para su uso en microscopía de efecto túnel.	80
3.2	Densidad de estados de tipo s calculada para el átomo del ápice de una punta W(111) fcc (línea continua) y bcc (línea de puntos). La flecha indica el nivel de Fermi. Reproducido de la referencia [25].	81
3.3	Punta formada a partir de 20 átomos de wolframio en coordinación bcc. El eje de la punta corresponde a la dirección (111) cristalina.	82
3.4	Densidades de estados total (DOS, línea negra) y proyectada (PDOS) sobre componentes s (línea roja), p (línea azul) y d (línea verde) del último átomo de la punta W ₂₀ (111) [ver figura 3.3(b)]. Las energías están referidas a la energía de Fermi.	83
3.5	Igual que en la figura 3.4, para valores de $\eta_t=0,5$ (puntos) y $\eta_t=1,0$ eV (rayas).	84
3.6	Puntas de tungsteno en estructura bcc(111). Se muestran las posiciones tras la relajación de los 10 átomos más externos en la pirámide inferior.	85
3.7	Densidades de estados total (DOS, línea negra) y proyectada (PDOS) sobre componentes s (línea roja), p (línea azul) y d (línea verde) del átomo extremo inferior para las puntas de la figura 3.6. Las energías están referidas a la energía de Fermi.	85

3.8	Punta constituida por una pirámide de 10 átomos de silicio saturada con hidrógenos en la base. Para una mayor claridad en ésta y todas las imágenes posteriores, el último átomo se ha aumentado y coloreado diferente.	86
3.9	Esquema de orbitales moleculares calculados para la punta $\text{Si}_{10}\text{H}_{15}$. Se representan las isosuperficies de las funciones de onda, en las cercanías de cada nivel de energía, y para valores de $\pm 10^{-3}$ Bohr ^{3/2} (en rojo/azul). La imagen de esferas unidas esquematiza la posición de la punta en todas las representaciones. Las energías están referidas a la energía de Fermi. . . .	88
3.10	Densidades de estados total (DOS) (en negro) y proyectada (PDOS) sobre componentes <i>s</i> (rojo) y <i>p</i> (azul) del átomo ápice de la punta $\text{Si}_{10}\text{H}_{15}$, para distintos ensanchamientos η_i . Las energías están referidas a la energía de Fermi.	90
3.11	Efecto del campo eléctrico en la estructura electrónica de la punta. El cero de energías es el nivel de Fermi.	91
3.12	Densidades de estados total (DOS) (en negro) y proyectada (PDOS) sobre componentes <i>s</i> (rojo) y <i>p</i> (azul) del átomo ápice de la punta $\text{Si}_{26}\text{H}_{31}$, para distintos ensanchamientos η_i . Las energías están referidas a la energía de Fermi.	92
4.1	Representaciones de esferas unidas por barras para el cristal de diamante y los enlaces de un átomo con sus vecinos.	96
4.2	Celda unidad del modelo DAS para la reconstrucción 7×7 de la superficie de silicio (línea de rayas). La longitud de cada lado es 26,63 Å [31]. La imagen destaca los ad-átomos (en color marrón) y rest-átomos (rosa), y 9 dímeros por celda (3 a lo largo de cada línea). La posición de <i>corner hole</i> coincide con los vértices en la celda unidad. Se distinguen las dos semiceldas triangulares internas, separadas por la línea de puntos, denominadas <i>unfaulted</i> (izquierda) y <i>faulted</i> (derecha) respectivamente.	99
4.3	Topografías simuladas en modo de corriente constante para la superficie $\text{Si}(111)-(7\times 7)$ en varios voltajes de muestra y utilizando el modelo de punta de tungsteno $\text{W}_{20}(111)$ (figura 3.3). La imagen es una captura de pantalla del programa de visualización. El punto de control para la corriente está fijo a 0,2 nA.	102
4.4	Igual que en la figura 4.3, pero para un modelo de punta de silicio (figura 3.8).	102

4.5	Datos experimentales de topografías (paneles a la izquierda) y simulaciones realizadas con la punta de silicio (paneles a la derecha) para la superficie Si(111)-(7×7). Imágenes de estados vacíos [(a), (b)] y estados ocupados [(c), (d)], usando la misma escala de grises.	103
4.6	Comparación de perfiles de topografía entre los experimentos y la teoría a lo largo de las líneas marcadas en negro en la figura 4.5. Se ha hecho coincidir el mínimo de las curvas.....	105
4.7	Resultados teóricos para mapas CITS en el caso de una punta de silicio. La imagen central muestra la topografía para el “punto de control” (parámetros de barrido) de 2 nA y 1,73 V. El resto de las imágenes representan $\partial I/\partial V$ como función del voltaje, en voltios, a la distancia punta-muestra impuesta por el punto de control.....	106
4.8	Misma representación que en la figura 4.7 para el caso de una punta de W(111).	107
4.9	Comparación de mapas CITS experimentales (imágenes superiores) y simulados usando una punta de silicio (imágenes inferiores), extraídas de la figura 4.7.	108
4.10	Voltajes <i>bias</i> de las imágenes simuladas y teóricas seleccionadas en la figura 4.9. Las barras de error abarcan las regiones de energía donde existe la misma familia de imágenes. La línea representa un ajuste lineal a través del origen con una pendiente de valor 1,4.	109
4.11	Densidad de estados proyectada sobre los ad-átomos del centro y de las esquinas, y los rest-átomos para las dos semiceldas de la superficie Si(111)-(7×7).....	110
4.12	Figuras extraídas de la referencia [43] mostrando las correcciones a los autovalores LDA, E_{nk}^{LDA} , comparando con valores en la aproximación GW, E_{nk} , para el caso de nanotubos de carbono.....	110
4.13	Dibujo esquemático para la reconstrucción Ge(111)-c(2×8). Los ad-átomos se representan por bolas de color violeta y los rest-átomos en rosa. En verde se muestra la celda unidad 2×8 (línea a rayas), y la celda primitiva c(2×8) (línea de puntos).....	112
4.14	Simulaciones para la superficie Ge(111)-c(2×8) usando una punta de germanio. Se muestra una captura directa del programa de visualización. Las topografías en el modo de corriente constante son a una corriente fija de 0,3 nA y para valores de voltajes <i>bias</i> en la ventana de ± 2 V.....	114

4.15	Imágenes de estados vacíos [(a), (b)] y estados ocupados [(c), (d)] para una corriente túnel de 0,3 nA. Los paneles a la izquierda muestran las medidas experimentales, a la derecha están las simulaciones con una punta de germanio.....	114
5.1	Representación esquemática de la molécula de PTCDA, formada por 24 átomos de carbono (en gris), 6 oxígenos (verde) y 8 H (blanco).	124
5.2	Diferentes orientaciones relativas de las moléculas de PTCDA en los planos (102) de su estructura cristalina, para los polimorfismos α y β respectivamente. Figuras tomadas de la referencia [11].	125
5.3	Orbitales moleculares y sus energías con respecto al nivel de Fermi calculados en la LDA para una molécula de PTCDA libre. El signo de la función de onda se denota por los colores rojo/azul. El plano formado por la molécula es un plano nodal en los casos (b)–(f). Para observar con mayor claridad el signo por debajo de él, la molécula se presenta ligeramente rotada con respecto a su eje longitudinal. La separación HOMO–LUMO es de 1,51 eV.	127
5.4	(a) Imagen STM de gran escala para estados vacíos, tras la deposición de PTCDA sobre Si(111)-(7×7) a muy bajo recubrimiento. La flechas indican dos moléculas adsorbidas individualmente en dos sitios <i>corner hole</i> diferentes de la muestra. (Voltaje <i>bias</i> : $V=+1,5$ V, corriente túnel: $I=0,27$ nA; área de la imagen: 11×14 nm ²). (b), (c) Imágenes con resolución intramolecular de una sola molécula de PTCDA, medida a voltajes <i>bias</i> negativos, $V=-1,5$ V ($I=0,26$ nA), y a bajos voltajes <i>bias</i> positivos, $V=+0,4$ V ($I=0,13$ nA), respectivamente. (Tamaños de imágenes: $4,3\times 4,7$ nm ²). (d) Superposición esquemática de una molécula de PTCDA situada en la posición denominada <i>corner hole</i> de la reconstrucción Si(111)-(7×7). Se distinguen las semiceldas <i>unfaulted</i> (con puntos negros) de las de tipo <i>faulted</i>	132
5.5	Configuración relajada de una molécula de PTCDA sobre el <i>corner hole</i> de la superficie Si(111)-(7×7). Por claridad, los ad-átomos se han coloreado con un tono más oscuro, tanto en ésta como en las posteriores figuras.	135
5.6	Nomenclatura para los enlaces internos de una molécula de PTCDA relajada sobre la posición de <i>corner hole</i> de la superficie Si(111)-(7×7). Los enlaces impares están sobre las medias celdas <i>unfaulted</i> , mientras que los pares en las <i>faulted</i> [ver figura 5.4(d)]. Las distancias se resumen en la tabla 5.3. .	137

- 5.7 Las curvas sombreadas representan la densidad de estados proyectada (PDOS) del sistema PTCDA/Si(111)-(7×7) sobre el HOMO (negro), LUMO (gris oscuro), LUMO+1 (gris claro) y LUMO+2 (blanco), calculados para la molécula aislada en su configuración adsorbida. Se ha utilizado un ensanchamiento artificial de 0,1 eV. El cero de energías representa el nivel de Fermi..... 139
- 5.8 PDOS proyectada sobre cuatro de los orbitales moleculares del PTCDA, para distintas distancias con la superficie de silicio. Se ha utilizado un ensanchamiento artificial de 50 meV. Las energías se refieren a la E_F del sustrato..... 140
- 5.9 DOS de la superficie limpia de Si(111)-(7×7) proyectada sobre los cuatro ad-átomos de las esquinas que se enlazarán a la molécula de PTCDA. Se presentan las curvas utilizando un ensanchamiento artificial de 10 meV (línea continua, escala de la izquierda) y 0,1 eV (línea discontinua, escala derecha). 142
- 5.10 Representación espacial de los estados de la superficie Si(111)-(7×7) alrededor del nivel de Fermi con distribución de carga sobre los 4 ad-átomos considerados. Se diferencia el signo de la función de onda con los colores rojo y azul. 143
- 5.11 Representación espacial de las isosuperficies de densidad local de estados, LDOS, integradas para estados llenos (−1,0 eV) y vacíos (+0,5 eV) en el sistema adsorbido. 144
- 5.12 Comparación entre imágenes de STM experimentales (paneles superiores) y simuladas (paneles inferiores) de una molécula de PTCDA adsorbida sobre la posición *corner hole* de la reconstrucción Si(111)-(7×7), para diferentes voltajes *bias*. La corriente túnel es 0,13 nA. El tamaño de todas las imágenes es de 3,2×3,2 nm². 146
- 5.13 Densidad electrónica inducida por la interacción, $\delta\rho$. Las isosuperficies de densidad a $\pm 0,01$ electrones/Bohr³ están codificadas en rojo/azul..... 150
- 6.1 Reproducida de la referencia [30]. (a) Identificación de *clusters* de diferente tamaño en una imagen STM de gran escala (9×9 nm²). Los paneles (b), (d) y (f) son, respectivamente, una imagen experimental con resolución atómica, el modelo para la estructura atómica relajada y la imagen de estados ocupados calculada ($V=-1,4$ V), para el agregado de 7 átomos etiquetado como C7 en la imagen (a). Las mismas representaciones para el C5 están en los paneles (c), (e) y (g). 161

6.2 Cuencas de atracción para la difusión de un ad-átomo por la superficie Si(111).	161
6.3 Diagrama de energías de formación de agregados obtenidas en la referencia [30], para cada modelo con diferente número de átomos más estable encontrado.	163
6.4 Modelo de estructura atómica para un agregado de 6 átomos sobre la superficie Si(111)-(7×7) [30]. Pb en rojo, ad-átomos y rest-átomos de silicio en azul y verde, respectivamente.	163
6.5 Comparación entre una imagen experimental (izquierda) y la correspondiente simulación (derecha) para el modelo C6. La gráfica inferior muestra los perfiles topográficos a lo largo de las líneas marcadas, que cruzan ambas semiceldas en la Si(111)-(7×7). La corriente túnel está fijada a un valor de 0,2 nA.	165
6.6 Imágenes experimentales mostrando la formación de un <i>cluster</i> , presumiblemente de 4 átomos de Pb, a partir de la difusión de dímeros de plomo por la superficie.	167
6.7 Modelos para agregados de 4 y 7 átomos de Pb sobre la muestra de Si(111)-(7×7). Mismo código de colores que en la figura 6.4.	168
6.8 Comparación entre experimentos (izquierda) y teoría (centro) a través de las simulaciones realizadas para el modelo C4 propuesto. A la derecha se enseña la simulación para el modelo de 7 átomos. Las imágenes son en el modo de corriente constante, con un valor de referencia de 0,2 nA. Abajo se muestran las líneas de perfil seleccionadas en las imágenes.	170
B.1 Efecto de <i>aliasing</i> en la transformada de Fourier discreta. La figuras (a) y (b) representan la función original $h(t)$ y su transformada de Fourier exacta $\tilde{h}(f)$, respectivamente. En la figura inferior se destaca la diferencia entre la $\tilde{h}(f)$ exacta ('true') y la aproximada ('aliased') por la transformación discreta. Reproducido del capítulo 12 de la referencia [7].	189

ÍNDICE DE TABLAS

2.1	Valores para la de densidad de carga de referencia para las isosuperficies, ρ_0 (en electrones/Bohr ³), en función del parámetro adimensional r_s	65
3.1	Notación y energías de los autoestados representados en la figura 3.9. . .	89
5.1	Simetrías y energías para los autoestados del PTCDA representados en la figura 5.3.	128
5.2	Tabla de caracteres para el grupo puntual D_{2h}	129
5.3	Cambios en las distancias de enlace para la molécula de PTCDA adsorbida sobre silicio. Se sigue la notación de la figura 5.6. En la molécula libre la longitud de enlace C—C promedio es 1,40 Å.	137
5.4	Efecto de la deposición de una monocapa de PTCDA sobre la función de trabajo para los casos de Ag(111) y Au(111) [46]. Las funciones de trabajo de las superficies limpias están tomadas de la referencia [47].	148
6.1	Posiciones relajadas para los átomos más superficiales en el agregado de 6 átomos de plomo, C6.	164
B.1	Subrutinas usadas para calcular FFT en una dimensión. En todos los casos $0 \leq j \leq n - 1$ y $0 \leq k \leq n - 1$	191
B.2	Subrutina presente en SIESTA [9] usada para calcular FFT en 3D. Llamada: <code>call fft(r,nmeshg,sign,nsm)</code> . En todos los casos $0 \leq j_{1,2,3} \leq n_{1,2,3} - 1$ y $0 \leq k_{1,2,3} \leq n_{1,2,3} - 1$	191

- B.3 Subrutina presente en la librería FFTW [10] usada para calcular FFT en 3D. Llamada: `call sfftw_plan_dft_3d(plan,n1,n2,n3,r,r,isign,1)`. En todos los casos $0 \leq j_{1,2,3} \leq n_{1,2,3} - 1$ y $0 \leq k_{1,2,3} \leq n_{1,2,3} - 1$ 191

DFT Y STM, EN UNA CÁSCARA DE NUEZ

Comprender y predecir los diferentes estados y propiedades de cualquier material es el reto diario para un físico de la Materia Condensada. La descripción de los fenómenos que ocurren a una escala atómica exige de una exquisita experimentación, pero también de un marco conceptual de base sólida, como es la Mecánica Cuántica. Sin su desarrollo teórico, el gran avance en distintas disciplinas de la Física durante el siglo XX simplemente no se hubiera producido.

En Mecánica Cuántica toda la información física de un sistema está contenida en su *función de onda*, $|\Phi\rangle$, que cumple la ecuación de Schrödinger,¹

$$\hat{H} |\Phi\rangle = i\hbar \frac{\partial |\Phi\rangle}{\partial t}, \quad (0.1)$$

donde \hat{H} representa el Hamiltoniano de todas las partículas interactuantes. Dejando a un lado la dependencia temporal se tiene simplemente que,

$$\hat{H} |\Phi\rangle = E |\Phi\rangle. \quad (0.2)$$

Sin embargo, la solución exacta a esta ecuación de autovalores no es accesible más que en contadas situaciones y para sistemas con muy pocas partículas. Un paradigma de la validez y exactitud de la Mecánica Cuántica es el átomo de hidrógeno ^1H , pero consistente en un sólo protón y un sólo electrón.

En los problemas de muchos cuerpos, también denominados de tipo *many-body*, la dificultad insalvable de obtener una solución analítica hace necesarios enfoques

¹La constante de Planck $h = 6,6261 \times 10^{-34}$ J·s es 2π veces \hbar .

distintos. De mayor a menor impacto sobre la calidad de la solución estarían, (i) las idealizaciones sobre el sistema real, que puedan llevar a modelos de una complejidad reducida, (ii) la utilización de aproximaciones controladas, con las que se obtengan resultados válidos en unos rangos específicos y (iii) las soluciones numéricas de la ecuación, con diferentes precisiones según el método utilizado. En la práctica, para una eficiente resolución del problema es usual combinar varios de estos enfoques. Los modelos proporcionan un entendimiento más cercano de lo esencial, que puede verse desvanecido en una solución puramente numérica. A su vez, los cálculos realistas son imprescindibles, como prueba irrefutable de que el modelo sea un representante fiel.

Entre otros acercamientos teóricos, la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, sigla del inglés *Density Functional Theory*) constituye una visión revolucionaria para tratar la complicada interacción electrónica existente en dichos sistemas de muchas partículas. El problema se simplifica de una manera muy elegante, considerando como variable fundamental la densidad electrónica en lugar de la propia función de onda multielectrónica, pero permaneciendo aún bajo un espíritu de teoría exacta. Por ello, en el ámbito de la Física este tipo de técnicas se conocen como cálculos de estructura electrónica *ab initio* o de primeros principios. Las constantes propuestas de mejoras en los funcionales, junto con un incesante crecimiento de los recursos técnicos (aumento en la capacidad de cálculo e implementaciones numéricas eficientes), han posicionado a este marco teórico a la vanguardia de los cálculos en Física del Estado Sólido.

Asimismo, en el área de la Física de Superficies ha resultado muy importante el progreso motivado por la aparición de la Microscopía de Efecto Túnel (STM, del inglés *Scanning Tunneling Microscopy*). Esta técnica experimental, nacida a finales de los años 70, se encuentra en un envidiable estado de madurez y con un uso ampliamente extendido en la comunidad científica. Su aportación cambió radicalmente la manera de “ver” las superficies, sus propiedades, y los procesos físicos que en ellas ocurren. La posibilidad de “observar” regiones de tamaño atómico, manipular átomos individuales al antojo o controlar la distancia entre dos electrodos con un nivel de precisión inigualable, ha dado lugar incluso a nuevas y sorprendentes líneas de investigación.

La descripción teórica del microscopio de efecto túnel de nuevo no es posible sin las originales ideas de la Mecánica Cuántica [1]. El STM ha sido germen de numerosos modelos y teorías para interpretar sus medidas experimentales, y la combinación de éstos con cálculos del tipo DFT resulta un campo de aplicación esencial en Física de Superficies. En este primer capítulo se recopilan los conceptos y expresiones fundamentales relacionados con la DFT y el STM. Ambas siglas constituyen las herramientas fundamentales en el desarrollo del objetivo de esta Tesis: La simulación eficiente de imágenes de Microscopía de Efecto Túnel mediante Cálculos de Primeros Principios.

0.1 La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

En esta sección se introducirán brevemente los conceptos de la DFT, junto con sus características más importantes a las que se hace referencia en esta Tesis. Para el lector más interesado, existe una literatura extensa que trata detalladamente su desarrollo, métodos e implementaciones, y aplicaciones. Se da como referencia un par de artículos de revisión sobre el tema [2,3], así como libros de texto que cuentan con excelentes explicaciones [4,5].

En todos los cálculos de estructura electrónica, el punto de partida es el Hamiltoniano electrónico-nuclear, cuya expresión se encuentra perfectamente determinada,²

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{nu}} + \hat{T}_{\text{e}} + \hat{U}_{\text{nu-nu}} + \hat{U}_{\text{nu-e}} + \hat{U}_{\text{e-e}} + (\text{potenciales externos}), \quad (0.3)$$

actuando sobre la función de onda del conjunto de las $\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_m\}$ posiciones nucleares y las $\mathbf{r} \equiv \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n\}$ coordenadas electrónicas, esto es, en notación compacta,

$$\hat{H} |\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle = E |\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle. \quad (0.4)$$

Los términos \hat{T}_{nu} y \hat{T}_{e} son la energía cinética de núcleos y electrones

²Los potenciales externos incluyen campos eléctricos y magnéticos, términos de gauge, etc.

respectivamente,

$$\hat{T}_{\text{nu}} = -\frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^m \nabla_{\mathbf{R}_{\mu}}^2, \quad \hat{T}_{\text{e}} = -\frac{1}{2} \sum_{v=1}^n \nabla_{\mathbf{r}_v}^2, \quad (0.5)$$

mientras que las interacciones mutuas (núcleo-núcleo, núcleo-electrón y electrón-electrón) se describen como,

$$\hat{U}_{\text{nu-nu}} = \sum_{\substack{\mu, \mu'=1 \\ \mu < \mu'}}^m \frac{Z_{\mu} Z_{\mu'}}{|\mathbf{R}_{\mu} - \mathbf{R}_{\mu'}|}, \quad \hat{U}_{\text{nu-e}} = - \sum_{\mu, v=1}^{m, n} \frac{Z_{\mu}}{|\mathbf{R}_{\mu} - \mathbf{r}_v|}, \quad \hat{U}_{\text{e-e}} = \sum_{\substack{v, v'=1 \\ v < v'}}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_v - \mathbf{r}_{v'}|}. \quad (0.6)$$

(Se utilizan unidades atómicas, salvo indicación contraria.) De esta manera, para la formación de un sistema físico es necesario un balance adecuado entre los potenciales repulsivos $\hat{U}_{\text{nu-nu}}$ y $\hat{U}_{\text{e-e}}$, y la única interacción atractiva $\hat{U}_{\text{nu-e}}$.

La aproximación de Born-Oppenheimer

Cuando el ímpetu de núcleos y electrones resulta comparable, $p_{\text{nu}} \approx p_{\text{e}}$, la gran diferencia de masa a favor de los núcleos, $m_{\text{nu}} \gg m_{\text{e}}$, hace apropiado considerar que los electrones reaccionen a una enorme velocidad ante cualquier cambio en las posiciones nucleares, reacomodándose casi *instantáneamente* a cada nueva configuración. De esta forma, la función de onda del sistema total, $|\Phi\rangle$, podrá factorizarse en una función de onda de los núcleos, $|\Xi\rangle$, y otra función multielectrónica, $|\Psi\rangle$, que dependa paramétricamente de las posiciones \mathbf{R} ,

$$|\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle = |\Xi(\mathbf{R})\rangle |\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle. \quad (0.7)$$

A partir de la expresión (0.4), esta separación de variables deriva en dos ecuaciones complementarias. La primera tiene en cuenta el movimiento de los electrones en el potencial de los núcleos congelados,

$$\hat{H}_{\text{e}} |\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle = E_{\text{e}}(\mathbf{R}) |\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle, \quad (0.8)$$

donde \hat{H}_{e} no contiene a la energía cinética nuclear. La superficie de energía potencial para los electrones, $E_{\text{e}}(\mathbf{R})$, es posteriormente sustituida en una expresión

clásica para la dinámica de los núcleos,

$$\left[\hat{T}_{\text{nu}} + E_{\text{e}}(\mathbf{R}) \right] |\Xi(\mathbf{R})\rangle = E |\Xi(\mathbf{R})\rangle, \quad (0.9)$$

obteniendo así las energías finales. En ambos casos, el término “movimiento” se utiliza como sinónimo de relajación puntual, independiente de la variable temporal.

Este desacople de los grados de libertad de núcleos y electrones constituye por lo general un buen punto de partida para la resolución de la ecuación (0.4), y se conoce como *aproximación de Born-Oppenheimer* [6]. Cuando no es así, es necesario aplicar métodos más costosos en los que se integra una ecuación de movimiento conjunta para núcleos y electrones. De ahora en adelante, aquí nos “olvidaremos” de la función de onda nuclear, $|\Xi\rangle$, para centrarnos en el problema de los electrones.

Teoremas de Hohenberg-Kohn

Los métodos tradicionales de la Química Cuántica [7] para resolver la nueva ecuación (0.8) están basados en expansiones de $|\Psi\rangle$ en determinantes de Slater. Su expresión más sencilla es la teoría de Hartree-Fock, mediante el *ansatz* [8],

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_n\sigma_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \dots & \psi_n(\mathbf{r}_n\sigma_n) \end{vmatrix}, \quad (0.10)$$

(se ha hecho explícita la dependencia con el espín de cada partícula $\sigma_v = \uparrow, \downarrow$), donde se minimiza la energía total con respecto a las funciones de onda monoeléctricas ψ_v (típicamente representadas en torno a los átomos como combinaciones lineales de funciones Gaussianas, orbitales de Slater o atómicos).

La expresión (0.10) incluye el potencial de intercambio no-local (canje) de forma exacta, pero no así la correlación electrónica. Esta contribución constituye una parte pequeña, pero esencial, de la energía total. Una estrategia común consiste en añadirla parcialmente *a posteriori* mediante técnicas perturbativas de Møller-Plesset [9] (MPk, $k=2, 3, 4 \dots$) o métodos de *coupled cluster* [10] (CCk,

$k=S, D, T, Q$) de diferentes órdenes de expansión y excitación respectivamente. Otra posibilidad son los métodos de interacción de configuraciones (CI, QCI) o alternativas más elaboradas como MCSCF o NEVPT. Aunque la exactitud alcanzada con todas estas técnicas suele ser muy elevada (rondando la conocida ‘precisión química’ de ~ 1 kcal/mol), la magnitud del problema escala de manera exponencial con el tamaño del sistema y su aplicación puede resultar en muchos casos prohibitiva.

La integración de la ecuación (0.8) también se realiza mediante métodos de Monte Carlo Cuántico (QMC), que en principio son técnicas potencialmente exactas. En el algoritmo variacional, los parámetros de la función de onda prueba se optimizan calculando directamente la integral de la energía mediante el algoritmo de Metrópolis. En su versión difusiva, el estado fundamental se obtiene a través de la función de Green del sistema. Ambos métodos idealmente escalan como $O(n^3)$, aunque con un prefactor bastante elevado. El alto coste computacional, junto con otros inconvenientes técnicos (por ejemplo la dificultad del cálculo de fuerzas), hace intratable el cálculo de sistemas extendidos como sólidos o superficies, limitando su aplicación a moléculas o pequeños agregados de átomos (*clusters*).

Para resolver el problema multielectrónico, la Teoría del Funcional de la Densidad se basa en la idea de que existe una relación unívoca y universal (un funcional) entre la densidad electrónica de un sistema físico y sus propiedades en el estado fundamental. La densidad de electrones toma por tanto una dimensión de objeto fundamental en cualquier sistema electrónico, así como la función de onda lo hace en la ecuación de Schrödinger. La ventaja de este tratamiento estriba en una simplicidad tanto conceptual como práctica, ya que la densidad es una cantidad dependiente tan sólo de las tres variables espaciales, mientras que la función de onda total lo hace del conjunto de las n coordenadas electrónicas. El desarrollo de esta teoría está contenido en dos teoremas debidos a Hohenberg y Kohn [11].

Primer teorema: De la existencia de un funcional universal de la densidad electrónica

Establece que para cualquier sistema de electrones en un potencial externo, \hat{U}_{ext} , el Hamiltoniano queda completamente determinado por la densidad electrónica del estado fundamental.

Bajo esta consideración, todas las propiedades del estado fundamental como energías totales, posiciones de equilibrio, momentos magnéticos, etcétera, también se verán completamente determinadas.

La densidad electrónica en la posición \mathbf{r} se define como,

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \Psi(\mathbf{r}) | \sum_{v=1}^n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_v) | \Psi(\mathbf{r}) \rangle. \quad (0.11)$$

Equivalentemente, el teorema formalmente encuentra que en el estado fundamental la densidad de carga, ρ_0 , contiene *toda* la información que hay en la función de onda de muchas partículas, $|\Psi_0\rangle$, mediante la existencia de una relación inversa única entre ambas en forma de funcional, esto es: $\rho_0[|\Psi_0\rangle] \rightleftharpoons |\Psi_0[\rho_0]\rangle$. (Los paréntesis cuadrados se usan para encerrar al argumento del funcional.) La energía será por tanto también un funcional de ρ ,

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) U_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3r, \quad (0.12)$$

donde $F[\rho] = \langle \Psi[\rho] | (\hat{T}_e + \hat{U}_{e-e}) | \Psi[\rho] \rangle = T_e[\rho] + U_{e-e}[\rho]$, es un funcional *universal*, ya que no depende del potencial externo definido, $\hat{U}_{\text{ext}} = \hat{U}_{\text{nu-nu}} + \hat{U}_{\text{nu-e}}$, que contiene la contribución de las interacciones particulares núcleo-núcleo y núcleo-electrón. Este resultado es *exacto*.

La demostración se basa en observar que la única diferencia posible entre dos sistemas con igual número de electrones sería precisamente este potencial externo local. En efecto, siguiendo la explicación simplificada de la referencia [12], sean $|\Psi_1\rangle$ y $|\Psi_2\rangle$ los estados fundamentales no degenerados³ de los Hamiltonianos \hat{H}_1 y \hat{H}_2 , respectivamente. Entonces necesariamente,

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle, \quad (0.13)$$

ya que $|\Psi_2\rangle$ no es el estado fundamental de \hat{H}_1 . Por otro lado, sumando y restando E_2 en el segundo miembro se cumple que,

$$E_1 < E_2 + \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 - \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle = E_2 + \int [U_1(\mathbf{r}) - U_2(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3r, \quad (0.14)$$

³Esta condición puede ser suprimida en una demostración más rigurosa.

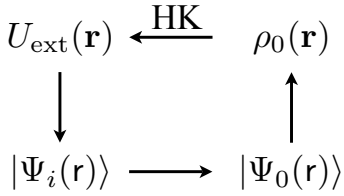


Figura 1: Representación esquemática de las relaciones de Hohenberg-Kohn para el funcional de la densidad y la búsqueda del estado fundamental. Reproducida de la referencia [5].

puesto que dos Hamiltonianos con el mismo número de electrones sólo pueden diferir en el potencial. Equivalentemente para este desarrollo, se podrían intercambiar los índices 1 y 2, de forma que también se cumple que,

$$E_2 < E_1 + \int [U_2(\mathbf{r}) - U_1(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3r. \quad (0.15)$$

La suma de (0.14) y (0.15) conlleva a una contradicción: $E_1 + E_2 < E_2 + E_1$. Por tanto, $U_1(\mathbf{r})$ y $U_2(\mathbf{r})$ deben ser el mismo potencial. Expuesto de otro modo, dos \hat{U}_{ext} diferentes no pueden dar lugar a estados fundamentales con idéntica densidad de carga. De esta conclusión se obtiene recíprocamente que, de cualquier $\rho_0(\mathbf{r})$ (correspondiente a un estado fundamental) es posible construir su único potencial $U_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ asociado. Esta visión se esquematiza en la figura 1.

Desafortunadamente, no se ha encontrado ninguna prueba de este teorema que sea constructiva para concluir una forma explícita del funcional. Por tanto, $F[\rho]$ queda como un objeto desconocido.

Para la parte $T_e[\rho]$, la aproximación más simple proviene de la teoría de Thomas-Fermi [13, 14], cuya idea básica consiste en encontrar la dependencia de la energía de los electrones en un potencial espacialmente uniforme, con el resultado,

$$T_e[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3\gamma}{10} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d^3r, \quad \gamma = (3\pi^2)^{2/3}. \quad (0.16)$$

Sin embargo, a pesar de que esta expresión puede considerarse como el primer funcional de la densidad encontrado, este tratamiento carece de importantes contribuciones a la energía total, resultando una aproximación demasiado grosera para la mayoría de los sistemas electrónicos. Como referencia, conviene señalar que su aplicación ni siquiera reproduce correctamente la estructura de capas atómica. Añadido a estas deficiencias, una expresión fiable para $U_{\text{e-e}}[\rho]$ continúa sin ser conocida.

Un enfoque habitual consiste en descomponer el funcional original en los términos [4, 5],

$$F[\rho] = T_0[\rho] + U_H[\rho] + E_{XC}[\rho], \quad (0.17)$$

donde T_0 es la energía cinética de un gas de electrones *no* interactuantes (para la misma densidad electrónica original, ρ) y U_H representa al potencial de Hartree. E_{XC} es la energía de canje-correlación, que por definición engloba tanto las correcciones necesarias en la interacción electrónica más allá de la aproximación de Hartree, como la diferencia entre las energías cinéticas real y no interactuante: $E_{XC} = (T_e - T_0) + (U_{e-e} - U_H)$. Así dispuesto, la expresión para el potencial de Hartree resulta muy sencilla (aunque espacialmente no local) en función de la densidad electrónica,

$$U_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r', \quad (0.18)$$

pero no existen expresiones tan obvias para los nuevos funcionales de la energía cinética y el potencial de canje-correlación.

Segundo teorema: De la existencia de un principio variacional

Establece que el mínimo del funcional $E[\rho]$ cumple que: (i) su valor es la energía del estado fundamental, E_0 , y (ii) la densidad ρ_{\min} se corresponde con la exacta a una partícula del estado fundamental, ρ_0 .

De esta forma, el problema queda reducido a minimizar el funcional (0.12), bajo la restricción de un número de partículas n constante.⁴ Esta simplificación resulta esencial para implementar de manera práctica la idea del funcional de la densidad. La solución se obtiene autoconsistentemente en distintos pasos iterativos siguiendo el esquema de la figura 1, hasta encontrar una correspondencia mutua entre todas las cantidades representadas, lo cual sólo sucede cuando el estado de más baja energía del conjunto de las funciones de onda $|\Psi_i\rangle$ se corresponde exactamente con el estado fundamental real del sistema.

⁴El número de partículas a partir de la densidad es simplemente, $n = \int \rho(\mathbf{r}) d^3r$.

El esquema de Kohn-Sham

Kohn y Sham [15] aportaron una idea adicional en cariz de *ansatz*, de aplicación para evaluar la parte del funcional a la energía cinética, $T_0[\rho]$. Para ello introdujeron un conjunto de orbitales ficticios *no* interactuantes, $\psi_\nu(\mathbf{r})$, que sirven como base para construir la siguiente densidad de carga de monopartículas (se sobreentiende la suma en componentes de espín),

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_\nu |\psi_\nu(\mathbf{r})|^2, \quad \langle \psi_\mu | \psi_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu}. \quad (0.19)$$

Estos orbitales son una simple herramienta matemática para expandir la densidad y estrictamente hablando *no* representan a los estados de monopartícula del sistema físico. Aún así, conviene aclarar que hoy en día sí existe una gran experiencia en cálculos *ab initio* que muestran su utilidad como funciones de onda apropiadas. Estos se basan, por ejemplo, en comparar directamente sus autovalores con las energías de excitación de las cuasipartículas de un esquema más exacto, como pueda ser el Hartree-Fock-Slater o *GW*, lo que salvo algunas patologías concretas conocidas en la DFT, encuentra resultados muy aceptables. Pero no sólo esto, su representación espacial también ha sido constantemente comparada exitosamente con experimentos de STM, por ejemplo en la identificación de orbitales moleculares de C_{60} adsorbido sobre la superficie Si(111)-(7×7) [16]. Por todo ello, en el ámbito de la comunidad de físicos es muy frecuente referirse a estos estados como funciones de onda *bona fide* del sistema real.

La energía cinética en función de los orbitales de Kohn-Sham queda simplemente expresada como,

$$T_0[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_\nu \int \psi_\nu^* \nabla^2 \psi_\nu d^3 r. \quad (0.20)$$

Aplicando ahora el principio variacional, junto con esta transformación, se llega a un conjunto de n ecuaciones a una partícula de tipo Schrödinger, conocidas como ecuaciones de Kohn-Sham,

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + U_{\text{ef}}(\mathbf{r}) \right) \psi_\nu(\mathbf{r}) = \epsilon_\nu \psi_\nu(\mathbf{r}), \quad (0.21)$$

donde U_{ef} es un potencial *efectivo* local definido como,

$$U_{\text{ef}}(\mathbf{r}) = U_{\text{H}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' + U_{\text{XC}}(\mathbf{r}), \quad U_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (0.22)$$

con U_{XC} el llamado potencial de canje-correlación.⁵

La energía final de Kohn-Sham no es simplemente la suma de los anteriores autovalores ϵ_v , conocida como la energía de estructura de bandas, $E_{\text{BS}} = \sum_v \epsilon_v$. Esta expresión debe ser corregida por los términos de doble contaje en la interacción electrón-electrón, y finalmente queda expresada como,

$$E_{\text{KS}}[\rho] = \sum_v \epsilon_v - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r' + E_{\text{XC}}[\rho] - \int U_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3 r. \quad (0.23)$$

Las ecuaciones (0.21) han de resolverse autoconsistentemente, ya que el potencial efectivo es un funcional de ρ , cantidad que a su vez se determina a través de las ψ_v . El procedimiento consiste en repetir un ciclo en el que la densidad de salida sirva de alimento como densidad de entrada, hasta que la diferencia entre ambas quede por debajo de una cierta tolerancia. Con esa solución autoconsistente, la energía cinética puede obtenerse a través de la ecuación (0.20), con la seguridad de que la densidad de electrones para el estado fundamental será exactamente la misma que la del problema inicial de muchas partículas.

En este punto de la teoría, sigue sin existir ninguna aproximación al problema inicial de múltiples partículas. Sin embargo, el problema se ha simplificado, dejándolo reducido a un sistema equivalente de electrones no interactuantes que se mueven en un potencial efectivo U_{ef} . La ventaja principal de las ecuaciones de Kohn-Sham consiste en conseguir una ganancia de precisión muy considerable en la energía cinética, a través de su parte dominante, $T_0[\rho]$, que se obtiene indirectamente usando los orbitales ψ_v , pero de manera exacta. Por contra, hay que tratar con n ecuaciones de monopartícula, en lugar de una sola ecuación para la densidad total como en la ecuación (0.16).

A partir de aquí, en la práctica los cálculos se realizan bajo varios tipos de aproximaciones controladas. Las más relevantes tienen que ver con la manera de representar la energía E_{XC} .

⁵En esta ecuación el símbolo δ representa el operador de derivada funcional, definido como, $\frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r}') + \epsilon \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] - E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r}')].$

Energía de Canje-Correlación

La contribución del intercambio y la correlación electrónica a la energía total del sistema había quedado definida como la parte cinética desconocida y la interacción electrónica más allá de la aproximación de Hartree. Para obtener una expresión cerrada que poder evaluar, es necesario acogerse a una de las siguientes aproximaciones.

LDA La visión más sencilla para calcular el potencial de canje-correlación es la Aproximación de la Densidad Local (LDA, del inglés *Local Density Approximation*), en la que E_{XC} se define como,

$$E_{XC}^{LDA} = \int \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d^3r, \quad U_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) + \frac{d\epsilon_{XC}}{d\rho(\mathbf{r})}, \quad (0.24)$$

donde ϵ_{XC} es la energía de canje-correlación por unidad de volumen en un gas de electrones homogéneo de densidad $\rho(\mathbf{r})$. Se considera, por tanto, que todos los efectos debidos al intercambio y la correlación se pueden representar por una función ordinaria de la densidad, $\epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$, no ya un funcional, que además es espacialmente local. Aunque los valores para el canje se pueden obtener analíticamente por medio de resultados de Hartree-Fock, no ocurre lo mismo para la parte de la correlación. La dependencia general con la densidad electrónica, incluyendo también la correlación, se ha calculado numéricamente, de manera casi exacta, usando técnicas de Monte Carlo Cuántico (Ceperley y Alder [17]).

En los casos en que exista polarización de espín, se necesitará una aproximación para la E_{XC} que dependa de la densidad total, $\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$, y de la polarización de espín, $\xi(\mathbf{r}) = \frac{\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}$. Esta generalización se conoce como Aproximación de la Densidad de Espín Local (en inglés *Local Spin Density Approximation*, LSDA).

La LDA suele describir bien el régimen de enlace presente en los sólidos de estructuras compactas (covalente, metálico), con errores finales sobre las distancias de enlace del orden del 1–3 %, típicamente subestimadas. No sucede lo mismo para cantidades más sensibles a la energía, por ejemplo las dependientes de su derivada con respecto al volumen de la celda, como en los módulos de volumen, con

sobreestimaciones de entre el 5–20 % [18]. Esto sugiere que, aunque la estructura de mínima energía sea accesible correctamente, una aproximación del tipo local no es lo suficientemente buena para representar con gran precisión la superficie de energía potencial del sistema. Por ello, la LDA tampoco suele proporcionar buenos resultados en sistemas débilmente ligados, como los de tipo van der Waals o con presencia de puentes de hidrógeno.

Dentro de esta aproximación, las energías de cohesión se ven sistemáticamente sobreestimadas ($\sim 15\%$). La contribución del canje total puede describirse bastante bien (hasta con un 5 % de error, por lo general también subestimado), pero los errores en la correlación electrónica, incluida sólo muy marginalmente, pueden ser dramáticos en algunas ocasiones. Los valores para las regiones prohibidas de energías en semiconductores y aislantes (*gaps*), también suelen encontrarse muy subestimados, con errores grandes que llegan a típicamente el 50 %, por lo que resulta siempre necesario ser altamente cauteloso con estos números.

No obstante, la fiabilidad de la LDA para describir numerosas propiedades estructurales y electrónicas, sin añadir una mayor complicación al funcional, la hace una aproximación tanto popular como suficiente en muchos cálculos de DFT.

GGA No existe, sin embargo, un camino sistemático para mejorar la LDA.

Teniendo en cuenta que el intercambio y la correlación son en realidad cantidades no locales, un avance sobre la LDA consistiría en pensar en ella como el primer término de un desarrollo en serie de la densidad electrónica. Sin embargo, este enfoque intuitivo no obtuvo el éxito esperado inicialmente, debido a que la serie propuesta resulta intrínsecamente divergente. Además de eso, la mayoría de sus términos tampoco cumplen una regla fundamental para la integral del agujero de canje-correlación, cuya suma debe ser uno.

Por todo ello, es necesario encontrar aproximaciones más complejas para ϵ_{XC} , que no sólo dependan de $\rho(\mathbf{r})$, sino también de su gradiente,

$$E_{XC}^{GGA} = \int \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d^3r, \quad (0.25)$$

pero mediante una redefinición del problema que permita describir adecuadamente el intercambio y la correlación. Éstas son las llamadas Aproximaciones de

Gradientes Generalizados (GGA, *Generalized Gradient Approximation*). En estos casos el funcional se construye explícitamente, o bien bajo las condiciones de la regla de la suma y un correcto comportamiento asintótico para la densidad atómica (criterios físicos), o bien ajustando un conjunto de parámetros con respecto a una base de datos molecular (enfoque seguido en la comunidad de Química Cuántica).

De esta forma, el error en la energía de intercambio puede llegar a ser despreciable, contabilizando también hasta aproximadamente el 90 % de toda la correlación electrónica. Aunque la GGA no tiene en principio por qué ofrecer una mejora consistente con respecto a la LDA, en general es verdad que da lugar a energías de cohesión (error de ~5 %) y distancias de enlace (error de ~1 %) mucho más exactas, además de poder describir mucho mejor los sistemas débilmente enlazados.

Dentro de la familia de las GGA existen los llamados funcionales semiempíricos (como el conocido BLYP [19, 20]), adaptados y de gran precisión para sistemas moleculares, junto con los no empíricos, como el PBE [21], diseñados bajo una visión de aplicación mucho más general. Cabe destacar que el coste computacional de estas aproximaciones, en comparación con la LDA, también es algo mayor.

Más allá de GGA Se han desarrollado también propuestas más específicas con el objetivo de construir funcionales de canje-correlación más precisos y universales. Todos ellos comparten diferentes combinaciones para describir la energía de interacción electrón-electrón y la energía cinética. Como referencia, se citan algunos esquemas.

En los llamados funcionales meta-GGA [22], la dependencia con la densidad electrónica y su gradiente se amplía también a la del siguiente momento, la densidad de energía cinética. Los métodos híbridos [23] incorporan una porción del canje exacto proveniente de Hartree-Fock, como en el popular B3LYP [24, 25],

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0 (E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_X (E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + a_C (E_C^{GGA} - E_C^{LDA}), \quad (0.26)$$

donde $a_0=0,20$, $a_X=0,72$ y $a_C=0,81$ son tres parámetros empíricos. Otras expresiones incluyen el canje de manera exacta, como el método EXX [26] o la LDA con correcciones de autointeracción LDA-SIC [27].

Todos estos métodos son más costosos de evaluar que LDA o GGA, y por lo general están limitados a sistemas de menor tamaño.

El método SIESTA

SIESTA es un método eficiente para realizar cálculos de primeros principios basados en la DFT, además de su correspondiente implementación en un código de ordenador. Este programa, junto con el propio creado para la simulación de imágenes de STM, ha sido la principal metodología utilizada en el desarrollo de esta Tesis. Los detalles sobre SIESTA [28] pueden consultarse en la referencia más actual de Soler *et al.* [29] y en otras anteriores [30–32]. En la página web <http://www.uam.es/siesta/> se pueden localizar muchos estudios y aplicaciones realizados con SIESTA (en el enlace a Publications). En esta sección se comentarán levemente algunas de sus principales características.

Pseudopotenciales Su idea básica se remonta a un trabajo de Fermi [33] en el año 1934. Esta aproximación consiste esencialmente en simplificar el cálculo de un sistema electrónico, distinguiendo en el átomo entre electrones internos (o de *core*) y externos (o de valencia), ya que su comportamiento a la hora de formar un enlace químico resulta muy diferente.

Ciertamente, debido a la distribución espacial de sus funciones de onda, son los electrones de valencia los que tienen una probabilidad mayor de encontrarse en zonas interatómicas, donde su energía cinética disminuya, causando la formación de enlaces entre átomos. Por contra, los electrones internos se encuentran bien localizados en torno a los núcleos, debido a los fuertes potenciales iónicos que compensan su elevada energía cinética, solapando tan sólo débilmente con las funciones de onda de sus átomos vecinos. Esto hace esperar que el enlace esté prácticamente gobernado por los electrones más externos, dejando a los internos con un papel químicamente inerte.

La contribución principal de los estados de *core* al enlace consiste en apantallar el potencial nuclear que ve la valencia, modificando por tanto sus funciones de onda. Sin embargo, estos electrones también inducen un comportamiento

oscilatorio en la región interna, al forzar a que todas las funciones de onda sean ortogonales entre sí.

En un primer acercamiento práctico, Herring [34] ya proponía el método de las ondas planas ortogonalizadas (OPW), para conseguir generar funciones de onda de valencia, en metales y semiconductores, que fueran tratables a la vez que ortogonales a las funciones de onda de *core*. Posteriormente, Phillips y Kleinman [35] mostraron una vía alternativa, proponiendo que es justificable reemplazar el potencial atómico real que sienten aquellos estados de valencia, por un *pseudopotencial* construido para reproducir de manera efectiva la presencia de los electrones internos. De esta forma, se adquiere una gran ventaja, consistente en una considerable reducción del número de partículas necesarias para describir un átomo, logrando con ello una enorme ganancia en las capacidades de cálculo.

La generación actual de este tipo de pseudopotenciales tiene unos pasos bien definidos, según diferentes esquemas [36–42], a partir de unos radios de corte en los que los potenciales y las funciones de onda modificados coinciden con los reales. La calidad de los pseudopotenciales debe chequearse mediante su característica de transferibilidad, evaluándolos en distintos entornos químicos o comparando sus propiedades frente a cálculos en los que se incluyan de manera explícita todos los electrones.

SIESTA utiliza los llamados pseudopotenciales de Troullier-Martins que conservan la norma [41], en su representación completamente no-local [43],

$$\hat{V}_{\text{ps}} = \int |\mathbf{r}\rangle V_{\text{loc}}(r) \langle \mathbf{r}| d^3r + \sum_{l,m}^{l_{\text{máx}}} |\chi_{lm}\rangle V_l \langle \chi_{lm}|, \quad V_{\text{loc}}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} -\frac{Z_{\text{val}}}{r}, \quad (0.27)$$

donde $V_{\text{loc}}(r)$ es un potencial suave de largo alcance y local (Z_{val} es la carga atómica menos la carga de los electrones de *core*), mientras que V_l representa la parte no-local que viene descrita por la suma de los proyectores de Kleinman-Bylander, $|\chi_{lm}\rangle$, hasta un cierto $l_{\text{máx}}$.

La base: Orbitales atómicos numéricos

Una implementación práctica de las ecuaciones de Kohn-Sham necesita de una representación para las funciones de onda desconocidas, ψ_v . Estos orbitales generalmente se expanden en un conjunto finito de funciones de onda base,

$$\psi_v(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu v} \phi_{\mu}(\mathbf{r}), \quad (0.28)$$

para posteriormente determinar los coeficientes del desarrollo, $c_{\mu v}$, que sean más adecuados. En virtud de la naturaleza de las funciones ϕ_{μ} , se puede distinguir entre métodos basados en ondas planas o en funciones localizadas.

Las ondas planas son una elección simple, natural y acertada para el caso de sistemas con estados ampliamente extendidos, como por ejemplo en metales. Su calidad viene dada por una energía de corte, E_{cut} , un parámetro que indica la máxima componente representable en el sumatorio de la ecuación (0.28), $E_{\text{cut}} = \frac{k_{\text{máx}}^2}{2}$. Por el contrario, las funciones de base localizadas parecen más adecuadas para describir sistemas moleculares. En efecto, imaginemos por ejemplo el cálculo de la molécula de H_2 con una base de ondas planas, donde se asumirá que una $E_{\text{cut}} \approx 30$ Ry daría un resultado suficientemente convergido. Para asegurar que la molécula no interactúe con ninguna de sus vecinas (debido a las condiciones periódicas de contorno), consideremos un parámetro de red de $a \sim 15$ Bohr. Ahora bien, del volumen en espacio recíproco de una esfera de radio $k_{\text{máx}}$, $\Omega = \frac{4}{3}\pi k_{\text{máx}}^3$, y del volumen ocupado por un punto k , $\frac{8\pi^3}{V}$ (con $V = a^3$), se obtiene que el número de ondas planas necesarias es, $\text{PWs} = \frac{V}{6\pi^2} (2E_{\text{cut}})^{3/2} = 9364$. En este caso, la elección natural es la combinación directa de los orbitales atómicos.

SIESTA utiliza una base de orbitales atómicos numéricos (LCAO, sigla del inglés *Linear Combination of Atomic Orbitals*), dados por el producto de un armónico esférico y una función radial que se hace estrictamente *cero*, de manera suave, más allá de un cierto radio de corte, r_c . En la actualidad, esta parte radial se calcula encontrando las autofunciones del siguiente potencial suavemente confinante [44],

$$V(r) = V_0 \frac{e^{-\frac{r_c - r_i}{r - r_i}}}{r_c - r}, \quad (0.29)$$

que diverge en r_c , pero asegura funciones continuas y derivables para cualquier

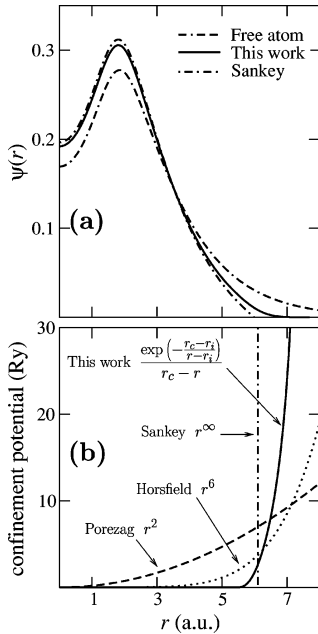


Figura 2: (a) Forma del orbital 3s del átomo de magnesio en el compuesto MgO, para diferentes esquemas de confinamiento radial. (b) Representación de los diferentes potenciales confinantes. Gráficas tomadas de la referencia [44].

valor. La figura 2 expone un ejemplo de la forma de estos orbitales, en comparación con otros potenciales utilizados con el mismo fin. Los prefactores V_0 y parámetros r_c y r_i (radio interno donde nace el potencial) para los diferentes canales de momento angular pueden ajustarse eficientemente siguiendo el esquema de Anglada *et al.* [45], al considerar una presión ficticia sobre el átomo.

La localidad de este tipo de funciones es la clave para la construcción eficiente de las matrices de solape y del Hamiltoniano para un sistema con N átomos, que posibilita una resolución numérica con escalamiento lineal, $O(N)$, tanto en tiempo de CPU como en memoria.

A pesar de usar funciones tan localizadas, SIESTA también es muy eficiente para tratar sistemas extendidos. El conjunto de funciones de base se puede aumentar de tamaño, añadiendo orbitales de base generados a partir de los originales, típicamente siguiendo un esquema denominado *split valence*, que da lugar a bases del tipo doble- ζ (DZ), triple- ζ (TZ), etc. Adicionalmente, se pueden considerar orbitales con un momento angular superior, que describan más correctamente los

posibles desbalances de carga presentes en los enlaces covalentes. Esto se indica con una letra ‘P’ en la representación de la base. Este aumento en la libertad variacional conlleva generalmente a energías totales menores, aunque en este caso una mejora en la base no resulta tan sistemática como para los métodos de ondas planas. Conviene, por tanto, chequear siempre exhaustivamente la base como posible fuente de inexactitud. De todas formas, como regla general es usual obtener resultados muy fiables con una base del tipo DZP.

El Hamiltoniano y la matriz densidad

Sustituyendo el potencial iónico por la suma a todos los pseudopotenciales de los átomos (se indican con el subíndice a), el Hamiltoniano de Kohn-Sham toma

la siguiente representación,

$$\hat{H}_{\text{KS}} = \hat{T}_0 + \sum_a \left(\hat{V}_a^{\text{no-loc}} + \hat{V}_a^{\text{á-n}} \right) + \Delta \hat{U}_{\text{H}} + \hat{U}_{\text{XC}}, \quad (0.30)$$

donde $\hat{V}_a^{\text{no-loc}}$ es la parte no-local del pseudopotencial y $\hat{V}_a^{\text{á-n}}$ el potencial de átomo neutro, que incluye tanto la parte local del pseudopotencial como la contribución de Hartree para la densidad de carga de los átomos neutros y aislados, $\rho_{\text{á-n}}$. El término $\Delta \hat{U}_{\text{H}}$ está relacionado con el potencial de Hartree para la deformación producida sobre la carga aislada, $U_{\text{H}}(\rho_{\text{á-n}} + \Delta\rho) = U_{\text{H}}(\rho_{\text{á-n}}) + \Delta U_{\text{H}}$.

En SIESTA estos términos se calculan o bien sobre una malla de puntos en espacio real o bien usando técnicas en el espacio de Fourier. La localidad estricta de las funciones de base hace que muchas de las integrales a dos centros sean nulas más allá de un rango de distancias dado, independientemente del tamaño del sistema, lo que hace posible una implementación del tipo $O(N)$. Algunos de ellos son la matriz de solape $S_{\mu\mu'} = \langle \phi_\mu | \phi_{\mu'} \rangle$, las integrales con los proyectores de Kleinman-Bylander, $\langle \chi_{lm} | \phi_\mu \rangle$, o los elementos de matriz de la energía cinética, $T_{\mu\mu'} = \langle \phi_\mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_{\mu'} \rangle$.

La densidad electrónica se calcula a partir de la matriz densidad, $\rho_{\mu\mu'}$,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_\nu n_\nu |\psi_\nu(\mathbf{r})|^2 = \sum_{\mu,\mu'} \phi_\mu(\mathbf{r}) \rho_{\mu\mu'} \phi_{\mu'}^*(\mathbf{r}), \quad \rho_{\mu\mu'} = \sum_\nu c_{\mu\nu} n_\nu c_{\nu\mu'}, \quad (0.31)$$

donde n_ν es la ocupación del estado ψ_ν , y que de nuevo resulta ser una operación de escalamiento lineal. La densidad se utiliza para calcular el potencial de

Hartree (usando transformadas de Fourier rápidas) y la parte del canje-correlación. Finalmente, los elementos de matriz $\langle \phi_\mu | \hat{U}_{\text{ef}} | \phi_{\mu'} \rangle$ se evalúan mediante integración directa sobre los puntos de la malla real.

Una vez construídos el Hamiltoniano y la matriz de solape, la nueva matriz densidad para el ciclo de autoconsistencia se puede obtener o bien resolviendo el problema de autovalores generalizado mediante una diagonalización directa [con un escalamiento $O(N^3)$], o bien con métodos de orden N [46]. En esta Tesis siempre se ha usado el método de la diagonalización, ya que se precisa de las funciones de onda de Kohn-Sham para el cálculo de la corriente túnel.

0.2 Microscopía y Espectroscopía de Efecto Túnel (STM/STS)

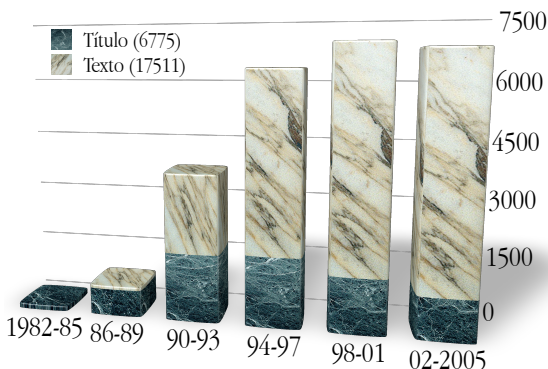
El microscopio de efecto túnel, conocido simplemente por STM, se ha consumado como un dispositivo experimental esencial en cualquier laboratorio de Física de Superficies, aunque actualmente su uso también se ha extendido a áreas como Química y Biología, donde en ocasiones resulta una herramienta extremadamente útil. El primer diseño fue construído en 1981 por G. Binnig y H. Rohrer y presentado en varias publicaciones al año siguiente [47–49]. Este trabajo de alcance fue galardonado con el premio Nobel de Física en el año 1986.⁶

El STM constituye una técnica muy novedosa, con la que es posible resolver la estructura electrónica local de una superficie conductora a una escala atómica, lo que abre un campo enorme de aplicación para la caracterización de numerosas propiedades estructurales y electrónicas. Esta particularidad de alta resolución espacial permite extraer información sobre la estructura atómica local, mediante la identificación individual de átomos en las conocidas imágenes de topografía. El STM es una herramienta ideal para un estudio detallado de las superficies limpias o en el seguimiento *in situ* de algunos procesos físico-químicos superficiales, como reconstrucciones de todo tipo, fenómenos de adsorción, crecimiento de láminas, difusión de átomos, reacciones químicas, etc.

Las características de su diseño no sólo permiten una resolución a nivel atómico,

⁶Más información en <http://www.nobel.se/physics/laureates/1986/>.

Figura 3: Seguimiento de las publicaciones relacionadas con el STM desde sus orígenes. Número total por cuatrienio. Se separa entre artículos con referencia directa en su título y con citas en el resto del texto [50].



sino también una gran sensibilidad frente a la distribución espacial y energética de los propios electrones en la superficie. Este modo de barrido da lugar a la espectroscopía de efecto túnel o STS (en referencia a su nombre en inglés, *Scanning Tunneling Spectroscopy*), que ha resultado de particular relevancia para la investigación de metales y superconductores. Fenómenos como las ondas de densidad de carga, cambios locales en la función de trabajo, o el estudio de *gaps* de energía, son accesibles mediante esta técnica.

Tal ha sido el impacto de este dispositivo, que desde sus comienzos ya puede observarse una gran actividad en el área. La figura 3 muestra un análisis del número de artículos relacionados con el STM, donde además se ha discriminado intencionadamente entre publicaciones que hacen una referencia explícita en su título, y que podrían ser consideradas como trabajos dedicados íntegramente a su desarrollo o a aplicaciones punteras en su momento, y las que simplemente la citan en el resto del texto, haciendo un uso rutinario de ella para sus estudios. Como puede observarse, el crecimiento desde principios de la década de los 80 hasta nuestros días ha sido espectacular, con un total superior a las 24.000 comunicaciones científicas. También puede constatar su ubicuidad en la actualidad, con una media de artículos por cuatrienio asombrosa, mantenida por encima de los 6.000 ejemplares. A su vez, la experiencia en el uso del STM ha hecho que cada vez se refiera menos a él en el título, pasando a ser una herramienta de aplicación común.

El “hermano mellizo” del STM es el microscopio de fuerzas atómicas, AFM

(sigla que significa *Atomic Force Microscope*), que como particularidad individual es capaz de resolver la estructura atómica local también sobre superficies no conductoras.

La capacidad de que disponen ambas técnicas para “visualizar” sin apenas producir cambios o daños sobre el sistema a estudiar, las hace únicas para investigar hasta los procesos más delicados. Por poner un ejemplo biológico, con AFM se han estudiado *in situ* algunos procesos que tienen lugar en células vivas infectadas por virus [51].

En el límite opuesto, el STM también resulta muy versátil. Bajo ciertas condiciones experimentales en las que se controla a placer la interacción punta-muestra, el microscopio deja de actuar como mera herramienta de visualización, permitiendo la manipulación directa de átomos y moléculas sobre la superficie [52].

Descripción y diseño

La base del funcionamiento de un microscopio de efecto túnel consiste en el control cuidadoso de la corriente eléctrica que existe entre dos electrodos (la punta y la muestra), con la peculiaridad de que éstos *no* se encuentran en contacto entre sí. Este flujo de carga sucede cuando se aplica una diferencia de potencial entre ambos (el denominado voltaje *bias*), de forma que los electrones incidentes sobre la barrera de potencial punta-muestra poseen una energía suficiente como para aumentar su probabilidad de atravesar la región prohibida por efecto túnel. Debido a que este fenómeno se acentúa para barreras de potencial pequeñas, la transición de electrones desde un electrodo al vecino sucede de manera práctica a separaciones de pocas distancias atómicas (~ 1 nm).

La figura 4 expone un diseño con los principales elementos del microscopio. El STM cuenta con una mesa para sujetar la muestra a estudiar y con una punta afilada, idealmente terminada por un único átomo, que se hace mover en las tres direcciones espaciales mediante un piezotubo. Un primer piezoeléctrico en la dirección perpendicular, *z*, se encarga de aproximar la punta hacia la superficie, fijando la altura relativa entre ambos. Existen otros dos piezoeléctricos, para regular el movimiento de la punta en el plano *xy*. Cuando se aplica una tensión a cada

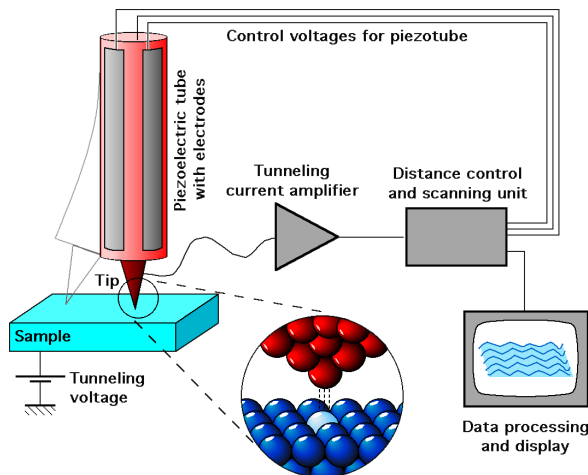


Figura 4: Esquema de un microscopio de efecto túnel [53].

uno de estos dispositivos, el piezotubo se dobla en dos direcciones superficiales ortogonales, de forma que puedan realizarse barridos sobre la muestra. Por lo general, se desprecia el cambio en la altura que se produce por la flexión del tubo, considerándolo un movimiento perfectamente paralelo.

La corriente circula a lo largo del circuito cerrado creado entre los electrodos y el voltaje *bias*, con el convenio generalizado de que esta tensión sea aplicada sobre la muestra. La corriente túnel suele estar además en realimentación (*feedback*, en inglés), a través de un circuito del tipo PID (Proporcionador-Integrador-Diferenciador) constituido por varios amplificadores operacionales, lo que en caso deseado permite corregir monótonamente la posición del piezo z .

Finalmente, la información experimental se recoge y se guarda en un ordenador. Posteriormente se representa en pantalla como mapas de contorno o en forma de imágenes tridimensionales. Estos datos a su vez son procesados y analizados con avanzados programas informáticos, que permitan corregir ciertas deficiencias en las medidas, tales como la deriva térmica o la falta de respuesta de los piezoeléctricos debido a la deformación que sufren (*creep*), o para ensalzar algunas características concretas, por ejemplo aplicando determinados filtros u obteniendo su representación de Fourier.

Entre los componentes que conforman un STM cabe destacar la punta. Su

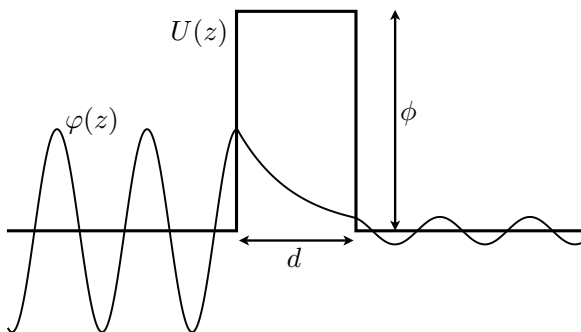


Figura 5: Aproximación de la barrera túnel por un potencial cuadrado, de anchura d y altura ϕ .

extrema delgadez le confiere a este microscopio la propiedad de ser una técnica absolutamente local, que a diferencia de otras técnicas superficiales, no requiere de ningún tipo de periodicidad de la muestra.

Resolución atómica

La principal característica del STM es su capacidad de resolución espacial a nivel atómico. La clave para lograrlo consiste en la dependencia exponencial que existe en la corriente túnel con la distancia.⁷ La corriente típicamente decae un orden de magnitud por cada Ångström, lo que hace que con un control del 2 % sobre su valor, se pueda fijar la distancia punta-muestra hasta los 0,01 Å, permitiendo conocer con gran exactitud la rugosidad de una superficie. Debido al uso de puntas muy afiladas, la resolución lateral también es elevada, del orden de 0,1 nm, lo que posibilita distinguir tanto moléculas como átomos individuales.

La aproximación más sencilla a la barrera túnel consiste en un potencial cuadrado definido por dos parámetros, su anchura y altura, relacionados respectivamente con la distancia punta-muestra y la función de trabajo del material. Esta barrera está representada en la figura 5. En este caso no se considera ninguna diferencia de potencial eléctrico entre los electrodos ($V_{\text{bias}}=0$), que se encuentran separados por una distancia d . A su vez, los electrones al nivel de Fermi ven una

⁷Al parecer J. R. Oppenheimer esbozó esta idea durante un viaje hacia el Cal. Tech. en 1927, al escribir en el parabrisas de su coche: $I \sim \exp(-C/E)$. Según Davis [54].

barrera cuya altura es el promedio de las funciones de trabajo de punta y muestra, $\phi = (\phi_t + \phi_s)/2$. Esta cantidad toma valores de ~ 5 eV para metales típicos.

La aproximación WKB propone una función de onda solución a la ecuación de Schrödinger del tipo [1],

$$\varphi(z) \sim \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int^z \sqrt{2m [E - U(z')]} dz'\right), \quad (0.32)$$

siendo E la energía del estado, de forma que al atravesar la zona clásicamente prohibida la amplitud de esta función de onda decaerá un factor $\exp\left[-d \sqrt{2m\phi/\hbar^2}\right]$, que depende críticamente de la anchura de la barrera. Una estimación a la corriente túnel es considerándola proporcional al voltaje aplicado, al cuadrado de la función de onda (probabilidad de túnel) y a las densidades de estados de los electrodos (sólo transiciones de estados vacíos a ocupados o viceversa),

$$I \propto n_t n_s V_{\text{bias}} \exp\left(-2d \sqrt{2m\phi/\hbar^2}\right) \propto \exp\left(-1,025 d[\text{\AA}] \sqrt{\phi[\text{eV}]}\right). \quad (0.33)$$

La capacidad de conseguir la tan deseada resolución atómica dependerá de un control cuidadoso sobre la distancia punta-muestra y de las condiciones experimentales en las que se lleve a cabo, como se comenta a continuación.

Modos de operación

A la hora de realizar un barrido sobre la muestra, conviene seguir un criterio riguroso para controlar los movimientos de la punta, de forma que luego pueda representarse fielmente la topografía de la superficie. La figura 6 esquematiza los dos *modos de operación* más frecuentemente utilizados con el microscopio.

De esta manera, se puede barrer la superficie en el modo de *corriente constante*, para obtener una información directa sobre la corrugación superficial en los llamados mapas topográficos, $z(x, y)$. En este modo, cada movimiento paralelo de la punta va acompañado de un reposicionamiento perpendicular, en el que se busca un valor de la corriente túnel concreto (corriente de control), utilizando para ello el circuito de *feedback*. Debido a la extrema sensibilidad de la corriente con

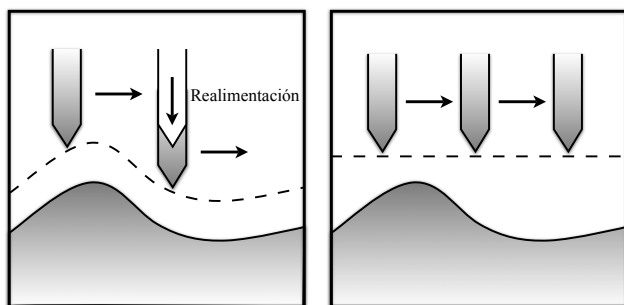


Figura 6: Esquema de los modos de operación del STM. Izquierda: Corriente constante. Derecha: Altura constante.

la distancia, esto significa seguir un perfil topográfico de distancia relativa punta-muestra muy similar.

Otro procedimiento posible es el de *altura constante*, con la realimentación desconectada, manteniendo por tanto el valor absoluto de la posición z de la punta constante. De este modo, se obtiene la dependencia directa de la corriente túnel para cada punto del área barrida, $I(x, y)$.

En ambas posibilidades, el voltaje entre punta y muestra se mantiene constante, entre valores típicos que rondan los ± 3 V. De entre estos dos modos, el de corriente constante es el más utilizado comúnmente, por su gran sensibilidad. Este tipo de medidas son especialmente adecuadas para casos de muestras que presenten una elevada corrugación, como en superficies con terrazas, adsorbatos o defectos. El modo de altura constante es sin embargo el más rápido, ya que no es necesario esperar a que el circuito de realimentación estabilice la distancia relativa para cada punto del barrido, y puede resultar útil para estudiar por ejemplo superficies metálicas, que suelen mostrar una menor corrugación.

Con el microscopio también se puede realizar una espectroscopía superficial local, STS, si se hace variar el voltaje *bias* a la vez que se mantiene fija la posición de la punta. El modo de espectroscopía más común, y que será con el que compararemos algunas simulaciones en la parte de aplicaciones, es el denominado *Current Imaging Tunneling Spectroscopy*, CITS [55, 56]. Durante este procedimiento, se sigue un perfil específico de la muestra en el modo de corriente constante, que viene determinado por el valor de la corriente túnel y el voltaje *bias* aplicado, lo que se conoce como *punto de control*. Para cada par

de coordenadas (x, y) , una vez reajustada la posición z de la punta (ver figura 6), se desconecta el circuito de realimentación, para hacer variar la tensión entre los electrodos. Por lo general el voltaje de control es un valor elevado, encontrándose aproximadamente a $+2$ o -2 V. Este voltaje se cambia rápidamente aplicando un ciclo de una señal triangular, de forma que cubra todo el rango de energías en una ida y una vuelta. Se guarda la cantidad $I(x, y, V)$ para cada punto (x, y) del perfil de corriente constante, esto es, se obtienen las características corriente túnel *versus* voltaje aplicado para todas las posiciones de la punta. De su derivada $\partial I/\partial V$ se puede obtener información sobre la densidad de estados a diferentes energías.

Otro modo de medida, quizá menos usado, tiene que ver con la determinación de la barrera túnel. En este caso se varía la posición z al antojo, para cada posición (x, y) . Lo que interesa es obtener la dependencia $I(z)$ en el régimen de túnel para de su representación logarítmica poder extraer información acerca de la función de trabajo local del material. Una vez obtenida la corriente total en todo punto $I(x, y, z)$, puede extraerse el valor de la función de trabajo promedio en la región de túnel, promediando I en planos xy , y asumiendo un comportamiento en la dirección perpendicular como,

$$I = I_0 e^{-2\kappa_0 z}, \quad \kappa_0 = \sqrt{2m\phi}/\hbar, \quad (0.34)$$

de donde, $d \ln I/dz = -2\kappa_0$, y por tanto,

$$\phi = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{d \ln I}{dz} \right)^2 = 0,035 \left(\frac{d \ln I}{dz} \right)^2, \quad \text{en unidades atómicas.} \quad (0.35)$$

Detalles experimentales

En esta sección se comentarán brevemente algunas consideraciones técnicas a tener en cuenta para la obtención de unos buenos resultados experimentales. Para comenzar, en los casos en que se trate de analizar un sistema limpio es preferible que el STM se coloque en el interior de una cámara de ultra alto vacío (UHV), que evite la adsorción de moléculas del ambiente sobre la superficie a estudiar. Esto es así porque la toma de buenas medidas es relativamente lenta, del orden de 10 segundos por imagen. Es aconsejable, por tanto, una atmósfera por

debajo de los 100 nanopascuales para evitar todo tipo de contaminación durante el proceso. Sin embargo, esta condición no es obligatoria para el STM. El microscopio también tiene la versatilidad de poder operar en diferentes entornos, ya sea aire, agua o incluso en algunas disoluciones controladas. Esta característica resulta especialmente útil para el campo de la biología.

Un aspecto crucial es disponer de una buena estabilidad mecánica durante la medida. Generalmente este aislamiento se consigue mediante muelles en suspensión, y otros dispositivos activos y pasivos (por ejemplo, haciéndolo levitar sobre imanes en un recipiente de un material superconductor), que protejan al STM del ruido y las vibraciones externas. Como se ha visto, un cambio en la distancia de tan sólo $0,5 \text{ \AA}$ con respecto a la muestra resulta fatal. Este hecho es una de las razones fundamentales por las que el STM no fue inventado con anterioridad. Para medidas en superficies magnéticas, en ocasiones también se requiere de un completo aislamiento magnético.

Otro desafío experimental consiste en acercar la punta hacia la superficie, por lo que es necesario una buena caracterización de la respuesta de los elementos piezoeléctricos. Un material ampliamente usado es el PbZrTi (PZT), que se contrae 4 partes en 10^8 por cada voltio aplicado (hasta los 1000 V).

El rango de temperaturas de medida (generalmente referidas a la muestra), cubre desde la temperatura ambiente y superiores hasta los 4 K. A temperaturas elevadas aparece una dificultad técnica adicional, la deriva térmica, que consiste en un desplazamiento superficial no deseado de la muestra con respecto a la punta. Para muy bajas temperaturas se consigue una alta resolución espectroscópica ($\sim 4k_B T \approx 2 \text{ meV}$), de importancia sobre todo para el estudio de metales.

Otro aspecto muy importante es la preparación de las puntas y las superficies. Las puntas suelen crearse siguiendo recetas “mágicas” propias de cada grupo experimental. Se comentarán algunos detalles más en el capítulo 3. La relevancia de la punta está en que a pesar de realizar una preparación exhaustiva, su estructura atómica es por lo general desconocida. En cuanto a las superficies, éstas tienen que ser de naturaleza metálica o semiconductora, o bien usar una base metálica sobre la que sean crecidas. Para prepararlas adecuadamente es común aplicar un proceso de calentamiento denominado *annealing*, que reduzca la densidad de

defectos en la superficie, junto con otra técnica denominada bombardeo de iones o *sputtering*. También es natural introducir en la parte de volumen de la muestra una pequeña cantidad de dopaje con otro material, de forma que se favorezca aún más la corriente entre los electrodos.

Finalmente, el control experimental de un dispositivo de las características del STM, cada día más complejo, no sería tan preciso sin el uso de la electrónica moderna más avanzada y sin un dominio de los recursos informáticos actuales. Los circuitos de realimentación, los amplificadores utilizados para aumentar la señal o las tarjetas de comunicación para la adquisición de datos, han mejorado sustancialmente la eficiencia del microscopio.

Bibliografía

- [1] E. MERZBACHER, *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, tercera edición, 1998.
- [2] R. O. JONES y O. GUNNARSON, The density functional formalism, its applications and prospect, *Reviews of Modern Physics* **61**, 689 (1989).
- [3] M. C. PAYNE, M. P. TETER, D. C. ALLAN, T. A. ARIAS, y J. D. JOANNOPOULOS, Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients, *Reviews of Modern Physics* **64**, 1045–1099 (1992).
- [4] R. G. PARR y W. YANG, *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, Oxford, Reino Unido, 1994.
- [5] R. M. MARTIN, *Electronic Structure*, Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido, 2004.
- [6] M. BORN y J. R. OPPENHEIMER, Quantentheorie der Molekeln (On the Quantum Theory of Molecules), *Annalen der Physik (Leipzig)* **84**, 457–484 (1927).
- [7] D. B. COOK, *Handbook of Computational Quantum Chemistry*, Dover Publications, Inc., 2005.
- [8] A. SZABO y N. S. OSTLUND, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Inc., Mineola, New York, primera edición, 1996.
- [9] C. MØLLER y M. PLESSET, Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems, *Physical Review* **46**, 618 (1934).
- [10] C. J. CRAMER, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, John Wiley & Sons, Ltd., segunda edición, 2004.
- [11] P. HOHENBERG y W. KOHN, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review* **136**, B864–B871 (1964).

- [12] M. P. MARDER, *Condensed Matter Physics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000.
- [13] L. H. THOMAS, The calculation of atomic fields, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **23**, 542–548 (1927).
- [14] E. FERMI, Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dellátome, *Accademia Nazionale dei Lincei* **6**, 602–607 (1927).
- [15] W. KOHN y L. J. SHAM, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review* **140**, A1133–A1138 (1965).
- [16] J. I. PASCUAL, J. GÓMEZ-HERRERO, A. BARÓ, D. SÁNCHEZ-PORTAL, E. ARTACHO, P. ORDEJÓN, y J. M. SOLER, Seeing molecular orbitals, *Chemical Physics Letters* **321**, 78–82 (2000).
- [17] D. M. CEPERLEY y B. J. ALDER, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Physical Review Letters* **45**, 566–569 (1980).
- [18] D. R. HAMANN, Generalized Gradient Theory for Silica Phase Transitions, *Physical Review Letters* **76**, 660–663 (1996).
- [19] A. D. BECKE, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Physical Review A* **38**, 3098–3100 (1988).
- [20] C. LEE, W. YANG, y R. G. PARR, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review B* **37**, 785–789 (1988).
- [21] J. P. PERDEW, K. BURKE, y M. ERNZERHOF, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters* **77**, 3865–3868 (1996).
- [22] J. P. PERDEW, S. KURTH, A. ZUPAN, y P. BLAHA, Accurate Density Functional with Correct Formal Properties: A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation, *Physical Review Letters* **82**, 2544–2547 (1999).
- [23] A. D. BECKE, A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories, *Journal of Chemical Physics* **98**, 1372–1377 (1993).
- [24] A. D. BECKE, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *Journal of Chemical Physics* **98**, 5648–5652 (1993).
- [25] K. KIM y K. D. JORDAN, Comparison of Density Functional and MP2 Calculations on the Water Monomer and Dimer, *Journal of Physical Chemistry* **98**, 10089–10094 (1994).
- [26] T. KOTANI, Exact exchange-potential band-structure calculations by the LMTO-ASA method: MgO and CaO, *Physical Review B* **50**, 14816–14821 (1994).
- [27] J. P. PERDEW y A. ZUNGER, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical Review B* **23**, 5048–5079 (1981).
- [28] Sitio web, <http://www.uam.es/siesta>.
- [29] J. M. SOLER, E. ARTACHO, J. D. GALE, A. GARCÍA, J. JUNQUERA, P. ORDEJÓN, y D. SÁNCHEZ-PORTAL, The SIESTA method for *ab initio* order-*N* materials simulation, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 2745–2779 (2002).
- [30] P. ORDEJÓN, E. ARTACHO, y J. M. SOLER, Selfconsistent Order-*N* Density-Functional Calculations for Very Large Systems, *Physical Review B* **53**, R10441 (1996).

- [31] D. SÁNCHEZ-PORTAL, P. ORDEJÓN, E. ARTACHO, y J. M. SOLER, Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets, *International Journal of Quantum Chemistry* **65**, 453–461 (1997).
- [32] E. ARTACHO, D. SÁNCHEZ-PORTAL, P. ORDEJÓN, A. GARCÍA, y J. M. SOLER, Linear-Scaling *ab-initio* Calculations for Large and Complex Systems, *Physica Status Solidi (b)* **215**, 809–817 (1999).
- [33] E. FERMI, *Nuovo Cimento* **11**, 157 (1934).
- [34] C. HERRING, *Physical Review* **57**, 1169 (1940).
- [35] J. C. PHILLIPS y L. KLEINMAN, New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules, *Physical Review* **116**, 287 (1959).
- [36] D. R. HAMANN, M. SCHLÜTER, y C. CHIANG, Norm-Conserving Pseudopotentials, *Physical Review Letters* **43**, 1494–1497 (1979).
- [37] G. P. KERKER, Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **13**, L189–L194 (1980).
- [38] G. B. BACHELET, D. R. HAMANN, y M. SCHLÜTER, Pseudopotentials that work: From H to Pu, *Physical Review B* **26**, 4199–4228 (1982).
- [39] D. VANDERBILT, Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials, *Physical Review B* **32**, 8412–8415 (1985).
- [40] A. M. RAPPE, K. M. RABE, E. KAXIRAS, y J. D. JOANNOPOULOS, Optimized pseudopotentials, *Physical Review B* **41**, 1227–1230 (1990).
- [41] N. TROULLIER y J. L. MARTINS, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Physical Review B* **43**, 1993–2006 (1991).
- [42] J. S. LIN, A. QTEISH, M. C. PAYNE, y V. HEINE, Optimized and transferable nonlocal separable *ab initio* pseudopotentials, *Physical Review B* **47**, 4174–4180 (1993).
- [43] L. KLEINMAN y D. M. BYLANDER, Efficacious Form for Model Pseudopotentials, *Physical Review Letters* **48**, 1425 (1982).
- [44] J. JUNQUERA, Ñ. PAZ, D. SÁNCHEZ-PORTAL, y E. ARTACHO, Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations, *Physical Review B* **64**, 235111 (2001).
- [45] E. ANGLADA, J. M. SOLER, J. JUNQUERA, y E. ARTACHO, Systematic generation of finite-range atomic basis sets for linear-scaling calculations, *Physical Review B* **66**, 205101 (2002).
- [46] J. KIM, F. MAURI, y G. GALLI, Total-energy global optimizations using nonorthogonal localized orbitals, *Physical Review B* **52**, 1640–1648 (1995).
- [47] G. BINNIG, H. ROHRER, C. GERBER, y E. WEIBEL, Tunneling through a controllable vacuum gap, *Applied Physics Letters* **40**, 178–180 (1982).
- [48] G. BINNIG y H. ROHRER, *Helvetica Physica Acta* **55**, 726 (1982).
- [49] G. BINNIG, H. ROHRER, C. GERBER, y E. WEIBEL, Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, *Physical Review Letters* **49**, 57–61 (1982).
- [50] Se utilizó la base de datos ISI Web of Knowledge (<http://isiknowledge.com/>), realizando una búsqueda por los términos STM o Scanning Tunneling Microscop(e)y).

- [51] W. HÄBERLE, J. K. H. HÖRBER, F. OHNESORGE, D. P. E. SMITH, y G. BINNIG, In situ investigations of single living cells infected by viruses, *Ultramicroscopy* **42-44**, 1161–1167 (1992).
- [52] K. HIROSE y M. TSUKADA, First-Principles Theory of Atom Extraction by Scanning Tunneling Microscopy, *Physical Review Letters* **73**, 150–153 (1994).
- [53] Imagen realizada por Michael Schmid y tomada de http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_tunneling_microscope.
- [54] N. P. DAVIS, *Lawrence and Oppenheimer*, pág. 23, Simon and Schuster, New York, 1968.
- [55] R. M. TROMP, R. J. HAMERS, y J. E. DEMUTH, Quantum States and Atomic Structure of Silicon Surfaces, *Science* **234**, 304–309 (1986).
- [56] R. J. HAMERS, R. M. TROMP, y J. E. DEMUTH, Surface Electronic Structure of Si(111)-(7×7) Resolved in Real Space, *Physical Review Letters* **56**, 1972–1975 (1986).

MÉTODOS DE SIMULACIÓN EN STM

TEORÍA DE LA CORRIENTE TÚNEL

El resultado claro de un STM es que al acercar una punta afilada hacia una superficie conductora, se pueden obtener imágenes representativas de la muestra con corrugaciones hasta muy por debajo de 1 \AA . Sin embargo, de la información experimental es difícil extraer alguna característica microscópica que ayude a comprender el proceso de túnel. Por poner un ejemplo, relacionado con la aproximación de barrera de túnel cuadrada introducida en el capítulo anterior, en los experimentos no se conoce exactamente cuál es aquella distancia crítica d . Este valor sólo es accesible a través de estimaciones, basadas en la calibración de los dispositivos piezoeléctricos y sus distancias recorridas. Es más, tampoco se conoce la naturaleza exacta de los electrodos, su densidad de estados, sobre todo para el caso de la punta. Por contra, sí se sabe que el proceso de túnel involucra fundamentalmente a los estados del nivel de Fermi, que podrán tener una compleja distribución espacial, por lo que es de esperar que la estructura electrónica de la punta y la muestra entren en la expresión de la corriente túnel también de una manera compleja. Obviamente, la ecuación (0.33) del capítulo anterior resulta demasiado simple para tener en cuenta todas estas contribuciones. Es necesario, por tanto, un tratamiento completo del proceso de túnel, tanto de una manera espacialmente tridimensional, como junto con una descripción fiable de la estructura electrónica de los electrodos.

El objetivo de la teoría es comprender los principios básicos de funcionamiento del STM, y con ello dar una interpretación a las imágenes experimentales. Existe

una cantidad enorme de métodos para calcular la corriente túnel [1–14]. En ellos se proponen diferentes aproximaciones, más allá de la WKB, con las que “acercarse” más a las imágenes medidas.

Todos estos enfoques se podrían clasificar dentro de tres grandes familias. Primeramente los métodos basados en desarrollos perturbativos [15]. Estos esquemas, debido a su sencillez y perfecta aplicabilidad al caso del STM, son los más comúnmente utilizados. Dentro de esta rama, una versión aún más simplificada, y que goza de un celebrado éxito, es la aproximación de Tersoff y Hamann [16, 17]. Como mejoras posteriores le siguen los métodos no-perturbativos, a distinguir entre teorías de *scattering* [18, 19] y teorías de no equilibrio [20, 21]. Estos tratamientos más rigurosos tienen la peculiaridad de introducir también de manera idónea la interacción entre los electrodos, mediante por ejemplo procesos de múltiples reflexiones de los electrones en la barrera.

A continuación se describirán muy brevemente las expresiones centrales a cada una de estas propuestas.

1.1 El formalismo de Bardeen

El primer paso para tratar la interacción entre la punta y la muestra, y con ello el flujo de electrones que acontece en un STM, es hacerlo de manera perturbativa. Esta consideración parece muy razonable, ya que en el “régimen de túnel” es de esperar que los dos electrodos estén acoplados muy débilmente. De esta forma, siguiendo la explicación en la referencia [22], se podría escribir un Hamiltoniano general para el sistema total en la forma,

$$\hat{H} = \hat{H}_t + \hat{H}_s + \hat{V} \equiv \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (1.1)$$

donde \hat{V} es la perturbación debida al túnel, y \hat{H}_0 el Hamiltoniano de punta (*tip*) y muestra (*sample*) separadas. Expresado de esta manera, el formalismo de Bardeen también es conocido como el método del Hamiltoniano de transferencia, ya que \hat{V} se puede considerar como el objeto que acopla estados de la punta con los de la muestra.

La dificultad de encontrar una expresión para esos elementos de matriz de túnel fue abordada por Bardeen [15]. Partiendo de las funciones de onda para cada electrodo aislado, Bardeen se dio cuenta de que esos estados solamente son solución de la ecuación de Schrödinger para el sistema completo en determinadas zonas espaciales (complementarias) diferentes, existiendo además un cierto solape entre ambos dominios, donde se pueda definir una región de vacío entre punta y muestra. El siguiente paso fue considerar la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo, esto es, la regla de oro de Fermi, para calcular la tasa de transición de unos estados a otros,

$$w = \frac{dP_{t \rightarrow s}}{dt} = \frac{2\pi e}{\hbar} |M_{ts}|^2 \delta(\varepsilon_t - \varepsilon_s), \quad (1.2)$$

donde $M_{ts} = \langle s | \hat{V} | t \rangle$ es el elemento de matriz de túnel entre un estado de la punta $|t\rangle$ y otro cualquiera de la muestra $|s\rangle$. La gran aportación de Bardeen consistió en dar una fórmula cerrada para los M_{ts} , al realizar una integración por partes en cada región espacial diferenciada. Los detalles de este razonamiento pueden consultarse paso a paso en la derivación que realiza Chen [23]. Finalmente, para las funciones de onda de la punta, $\varphi_t(\mathbf{r})$, y de la superficie, $\varphi_s(\mathbf{r})$, se tiene que,

$$M_{ts} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Sigma} [\varphi_t^*(\mathbf{r}) \nabla \varphi_s(\mathbf{r}) - \varphi_s(\mathbf{r}) \nabla \varphi_t^*(\mathbf{r})] \cdot d^2 \hat{\mathbf{r}}, \quad (1.3)$$

donde Σ es una superficie cualquiera en la región de vacío entre los dos sistemas.

La corriente túnel entre los dos electrodos, para el caso de un voltaje *bias* aplicado, V , y teniendo en cuenta los factores de ocupación de los estados a través de su función de Fermi-Dirac, será,

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{t,s} [f(\varepsilon_t) - f(\varepsilon_s)] |M_{ts}|^2 \delta(\varepsilon_t - \varepsilon_s + eV). \quad (1.4)$$

En esta expresión, al derivarse de la regla de oro de Fermi, no están permitidas las transiciones inelásticas, hecho que se tiene presente matemáticamente mediante la delta de Dirac.

Este será el método utilizado en nuestra propuesta para el cálculo de la corriente túnel en el capítulo siguiente.

El modelo de Tersoff-Hamann

Tomando como base la anterior aproximación perturbativa, Tersoff y Hamann idearon una suposición muy estricta sobre la geometría y densidad de estados de la punta, de tal forma que los elementos de matriz de túnel se pudieran evaluar analíticamente.

Sucintamente, la aproximación de Tersoff-Hamann [16, 17] considera que:

1. Existe un potencial constante entre punta y muestra.
2. Los estados que “emergen” de la punta tienen simetría perfectamente esférica.
3. La punta tiene un espectro continuo de estados.

Bajo estas asunciones, una integración directa de la expresión (1.3) conduce a,

$$M_{ts} = \frac{\hbar^2}{m} \frac{2\pi}{\kappa} \Omega_t^{-1/2} \kappa R e^{\kappa R} \varphi_s(\mathbf{R}), \quad (1.5)$$

donde R es un radio de curvatura finito para la punta, \mathbf{R} su posición, κ está relacionada con su función de trabajo y Ω_t es un volumen de normalización. El resultado importante es que el elemento de matriz de túnel es proporcional al valor de la función de onda de la muestra, pero evaluada en la posición de la punta, \mathbf{R} .

De esta manera, la corriente túnel queda como,

$$I(\mathbf{R}) \propto \sum_s |\varphi_s(\mathbf{R})|^2 \propto \int_{E_F}^{E_F+eV} \rho_s(\mathbf{R}, \varepsilon) d\varepsilon, \quad (1.6)$$

esto es, proporcional a la densidad local de estados (LDOS) superficial, evaluada en la posición de la punta y para energías en las cercanías del nivel de Fermi.

1.2 La teoría de Landauer-Büttiker

Más allá del formalismo de Bardeen, el túnel electrónico puede considerarse como un proceso de *scattering*, en el que cada partícula incidente sobre la barrera tendrá una cierta probabilidad de ser transmitida o reflejada. Este enfoque ha

resultado muy práctico para el estudio de sistemas mesoscópicos (con defectos o desorden) y proporciona una descripción simple para los contactos puntuales cuánticos en el régimen balístico. Aquí nos interesará aplicarlo al caso de una barrera de vacío.

La idea principal de Landauer [18] consiste en sustituir cada electrodo por un conjunto de sistemas conductores ideales que actúan como reservorios de electrones. La región de vacío se considera como un defecto geométrico a tratar entre ambos electrodos. En el límite de temperatura cero, los electrones podrán propagarse elásticamente de un sistema a otro, a través de unos *canales* cuánticos que conectan ambos reservorios, cada uno de ellos contribuyendo a la conductancia mediante la expresión,

$$G = \frac{2e^2}{h} \frac{T}{R} \xrightarrow[R \approx 1]{T \ll 1} G = G_0 T, \quad (1.7)$$

donde T y R son sus coeficientes de transmisión y reflexión, respectivamente. La cantidad $G_0 \equiv 2e^2/h = (12,9 \text{ k}\Omega)^{-1}$ es el llamado cuanto de conductancia. Esta resistencia inesperada entre electrodos ideales surge de la existencia de las intercaras entre los reservorios y el defecto.

El límite considerado en la anterior ecuación (1.7) está especialmente indicado para el caso del STM, donde a las distancias típicas punta-muestra (5–10 Å), la reflexión es la parte dominante en el proceso de túnel. En el sistema conjunto existirán múltiples canales accesibles, que conectan ambos lados de la barrera, por lo que convendrá definir unas probabilidades de transmisión, T_{ij} , y reflexión, R_{ij} , para una onda incidente por el canal i y saliente por el j . De esta forma, las probabilidades totales para el canal i -ésimo serán $T_i = \sum_j T_{ij}$ y $R_i = \sum_j R_{ij}$, proporcionando una conductancia total,

$$G = G_0 \sum_i T_i. \quad (1.8)$$

El problema así definido se trata mediante la matriz S o matriz de *scattering*, que contiene precisamente las amplitudes de probabilidad que relacionan las amplitudes de las ondas hacia los canales de entrada (a_i, b_i) y de salida (c_j, d_j)

por cada electrodo, respectivamente,

$$\begin{array}{ccc}
 a_1 \longrightarrow & & \longleftarrow b_1 \\
 a_2 \longrightarrow & & \longleftarrow b_2 \\
 \vdots & & \vdots \\
 c_1 \longleftarrow & \text{Matriz} & \longrightarrow d_1 \\
 c_2 \longleftarrow & S & \longrightarrow d_2 \\
 \vdots & & \vdots
 \end{array} \quad (1.9)$$

Debido a la conservación de la corriente, S es una matriz unitaria. La conductancia total de la ecuación (1.8) podrá expresarse en función de la llamada matriz de transmisión, t ,

$$G = G_0 \text{Tr} (t^\dagger t). \quad (1.10)$$

Esta es la conocida fórmula de Landauer.

Al aplicar un voltaje entre punta y muestra, la corriente final vendrá dada por la integral a todos los estados involucrados, según la siguiente expresión [18, 19],¹

$$I = \frac{2e}{h} \int_0^{eV} \text{Tr} (t^\dagger t) d\varepsilon. \quad (1.11)$$

En este desarrollo se considera que todo el transporte es coherente (sólo existen *scatterings* elásticos) y que los estados incidentes están en equilibrio térmico con los reservorios.

1.3 El formalismo de funciones de Green de no equilibrio

Esta teoría representa la visión más completa, sofisticada y precisa para el fenómeno de túnel electrónico. También es conocida como formalismo de Keldysh [20] o de Kadanoff-Baym [21]. En él se resuelve autoconsistentemente el proceso de túnel como el verdadero problema de no equilibrio conjunto que representa, donde puede cambiar el número de partículas y el estado final del sistema ser diferente del original, esto es, la evolución de un sistema irreversible.

¹Los reservorios inyectarán la carga necesaria según los potenciales químicos de cada sistema y el voltaje aplicado.

En este método, la física del problema se trata muy elegantemente mediante el uso de las funciones de Green de no equilibrio. La idea central consiste en elegir un contorno adecuado, el denominado contorno de Keldysh, para evaluar la matriz S . De esta forma se pueden incluir interacciones más allá del régimen elástico, como pueden ser la interacción electrón-electrón o la electrón-fonón, además, de tener en cuenta el *scattering* múltiple a todos los órdenes.

La corriente túnel en este caso viene dada por la siguiente expresión,

$$I = -\frac{2e}{\hbar} \int [f_L(\varepsilon) - f_R(\varepsilon)] \Im \left[\text{Tr} \left(\frac{\Gamma^L \Gamma^R}{\Gamma^L + \Gamma^R} G^R \right) \right] d\varepsilon, \quad (1.12)$$

donde L y R hacen referencia a los electrodos *left* y *right*, como es notación habitual. Las cantidades Γ están relacionadas con la autoenergía de cada sistema, esto es, con el acople con los reservorios macroscópicos, y G^R es la función de Green retardada. El desarrollo detallado de la derivación de la expresión anterior se sale fuera del objetivo de esta Tesis. Como referencia, se puede consultar el libro de Datta [24] o un artículo sobre el tema escrito por el mismo autor [25].

Despreciando los procesos inelásticos en la ecuación anterior, se puede ver que se llega de nuevo a una fórmula equivalente a la de Landauer-Büttiker, [ecuación (1.11)],

$$I = \frac{e}{\hbar} \int [f_L(\varepsilon) - f_R(\varepsilon)] \text{Tr}[t^\dagger(\varepsilon) t(\varepsilon)] d\varepsilon. \quad (1.13)$$

Esto es asumible considerando la escala de tiempos de los procesos de túnel. Para una corriente de ≈ 1 nA, el intervalo de tiempo entre cada “vuelo” de un electrón es de $\sim 10^{-10}$ s. Este tiempo es mucho mayor que los tiempos característicos de excitaciones de la red, con lo que despreciar las interacciones electrónicas en la barrera, esto es, los procesos inelásticos, parece una buena aproximación.

Bibliografía

- [1] T. E. FEUCHTWANG, *Physical Review B* **10**, 4121 (1974).
- [2] P. SAUTET y C. JOACHIM, *Chemical Physics Letters* **153**, 511 (1988).
- [3] C. J. CHEN, *Physical Review Letters* **65**, 448 (1990).

- [4] D. LAWUNMI y M. C. PAYNE, Theoretical investigation of the scanning tunnelling microscope image of graphite, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2**, 3811–3821 (1990).
- [5] C.ÑOGUERA, *Physical Review B* **42**, 1629 (1990).
- [6] J. TERSOFF y N. D. LANG, *Physical Review Letters* **65**, 1132 (1990).
- [7] M. TSUKADA, K. KOBAYASHI, y N. ISSHIKI, *Surface Science* **242**, 12 (1991).
- [8] G. DOYEN, D. DRAKOVA, y M. SCHEFFLER, *Physical Review B* **47**, 9778 (1993).
- [9] J. M. BASS y C. C. MATTHAI, *Physical Review B* **50**, 11212 (1994).
- [10] F. FLORES, P. L. DE ANDRES, F. J. GARCIA-VIDAL, L. JURCZYSZYN, N. MINGO, y R. PEREZ, *Progress in Surface Science* **48**, 27 (1995).
- [11] J. CERDÁ, M. A. VAN HOVE, P. SAUTET, y M. SALMERON, *Physical Review B* **56**, 15885 (1997).
- [12] H.ÑESS y A. J. FISHER, *Physical Review B* **56**, 12469 (1997).
- [13] W. A. HOFER y J. REDINGER, *Surface Science* **447**, 51 (2000).
- [14] M. BRANDBYGE, J.-L. MOZOS, P. ORDEJÓN, J. TAYLOR, y K. STOKBRO, *Physical Review B* **65**, 165401 (2002).
- [15] J. BARDEEN, *Physical Review Letters* **6**, 57 (1961).
- [16] J. TERSOFF y D. R. HAMANN, Theory and application for the scanning tunneling microscope, *Physical Review Letters* **50**, 1998–2001 (1983).
- [17] J. TERSOFF y D. R. HAMANN, Theory of the scanning tunneling microscope, *Physical Review B* **31**, 805–813 (1985).
- [18] R. LANDAUER, *IBM Journal of Research & Development* **1**, 218 (1957).
- [19] M. BÜTTIKER, *Physical Review B* **33**, 3020 (1986).
- [20] L. V. KELDYSH, *Sov. Phys.-JETP* **20**, 1018 (1965).
- [21] L. P. KADANOFF y G. BAYM, *Quantum Statistical Mechanics*, Benjamin/Cummings, 1962.
- [22] G. A. D. BRIGGS y A. J. FISHER, *Surface Science Reports* **33**, 3 (1999), and references therein.
- [23] C. J. CHEN, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, volumen 4 de *Oxford Series in Optical and Imaging Sciences*, Oxford University Press, New York, 1993.
- [24] S. DATTA, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido, primera edición, 1997.
- [25] S. DATTA, Nanoscale device modeling: the Greens function method, **28**, 253–278 (2000).

EL MÉTODO SIESTMULATOR

La manera frecuente de entender las imágenes de microscopía de efecto túnel es considerándolas como mapas de contorno de la llamada densidad local de estados (LDOS) superficial. Esta representación no es más que la visualización bidimensional, en escala de grises o colores (mapas topográficos), de una isosuperficie que proviene de la suma de la distribución espacial de los estados de la muestra, entre el nivel de Fermi y el voltaje *bias*.

Esta interpretación sencilla, aunque *a priori* no tan evidente, resume el resultado de la aproximación de Tersoff y Hamann [1, 2]. Gran parte de su simplicidad radica en la ausencia de una estructura química realista para describir la punta del STM, de forma que las imágenes vienen dictadas exclusivamente por la estructura electrónica de la muestra. En ocasiones en que los experimentos presenten una alta reproducibilidad, con independencia de la punta usada y su posible interacción con la superficie, esta idea puede intuitivamente dar lugar a resultados muy satisfactorios. Aún en situaciones más estándar, el modelo también proporciona una imagen cualitativa fiable de la topografía superficial, si bien generalmente es incapaz de reproducir los valores observados para las corrugaciones. Esto es debido a que la información contenida en la mayoría de los datos experimentales es mucho más rica y compleja que esta simple aproximación, por lo que su aplicación para la interpretación de las imágenes no debería realizarse despreocupadamente. No en vano, finalmente las imágenes de STM involucran la convolución de estados tanto de la muestra como de la punta.

El desconocimiento detallado de la punta utilizada durante la operación de un STM es precisamente la mayor inconveniencia intrínseca en esta técnica. La ausencia de un procedimiento general y fiable para preparar, o incluso caracterizar, las puntas a nivel atómico, condiciona muy negativamente la reproducibilidad experimental, obligando a rechazar numerosas imágenes antes de obtener alguna considerada típica o de alta resolución. Esta limitación tiene principalmente que ver con cambios espontáneos que suceden en la estructura última de la punta durante el barrido, aunque también con contactos eventuales que se producen con el sustrato (contaminándola con especies químicas diferentes), que puedan transformar por completo su estructura electrónica y su disposición atómica. Los efectos de estas incertidumbres experimentales resultan mucho más dramáticos en el caso de medidas de STS, donde ligeros cambios en la punta pueden dar lugar a espectros completamente diferentes. Como consecuencia final, es común que los experimentos sufran de una baja repetibilidad, y que puedan no extraerse unas conclusiones acertadas a través de una observación directa de la información experimental en todas las circunstancias.

Una estrategia común para aumentar la calidad en la interpretación de las medidas consiste en realizar cuidadosas comparaciones con simulaciones de primeros principios en las que se utilizan múltiples configuraciones de la punta, tanto para su composición como para la forma geométrica. La maquinaria teórica para simular la corriente túnel es amplia, yendo desde métodos perturbativos a primer orden hasta formulaciones que incluyen todas las interacciones entre los electrodos, como se vio en el capítulo anterior. La bondad de los resultados obtenidos estará relacionada con el tipo de sistema a estudiar, pero también muy directamente con la manera de representar las funciones de onda de los electrodos y con los regímenes de actuación del STM. Así pues, más allá de la aproximación de Tersoff-Hamann, pueden en ocasiones alcanzarse resultados cuantitativos con métodos en los que se implementa de manera progresiva la estructura de la punta [3–8], añadiendo estados en la punta con simetrías p o d , por ejemplo. Estos enfoques han servido para explicar observaciones como la aparición de resistencias diferenciales negativas [9, 10] o la inversión de contraste en imágenes dependientes del voltaje *bias* [11]. Por otro lado, las teorías no-perturbativas para la corriente

túnel [12–19] pueden ser necesarias en casos de fuerte interacción entre punta y muestra. Estos esquemas son importantes para distancias punta-muestra muy cercanas ($<5 \text{ \AA}$), donde los efectos de *scattering* múltiple comienzan a contribuir apreciablemente, pero en general no se precisan en el régimen de túnel estándar ($5\text{--}10 \text{ \AA}$). En estas condiciones, las contribuciones de primer orden a la corriente son dominantes, y se pueden capturar multitud de características en las imágenes a partir de la estructura electrónica de los electrodos aislados.

Sin embargo, la falta de una metodología teórica estándar, suficientemente rápida y fiable, impide comparar sistemáticamente con los resultados teóricos, para lograr superar las ambigüedades presentes en los experimentos. En este sentido la comparación de las imágenes y espectros de STM siguiendo los anteriores enfoques se ha visto muy limitada por un balance entre eficiencia y precisión. Algunas simulaciones topográficas demandan una gran cantidad de tiempo de cálculo, y de manera mucho más acentuada para obtener también resultados espectroscópicos. En muchas de ellas es necesario realizar cálculos independientes para cada una de las posiciones relativas punta-muestra, tanto en diversas alturas z , como moviendo la punta por todo el plano superficial. Más aún, en algunos casos el cálculo debe realizarse en una celda que contiene a la vez tanto a la punta como a la muestra, con un gran número de átomos en su interior y un espacio de vacío considerable, lo cual requiere enormes cantidades de memoria. Con todo esto, las simulaciones para una superficie dada y muchas composiciones o estructuras diferentes de la punta no parecen viables con un esfuerzo razonable.

En esta Tesis se desarrolla un método para realizar simulaciones de STM/STS con el propósito de obtener fiabilidad a la vez que resultados en tiempo real. El método se puede clasificar dentro de la familia de los esquemas perturbativos, por tanto siendo aplicable bajo los límites de operación de distancias estándar en STM, $5\text{--}10 \text{ \AA}$. Salvo esta condición asumible, la propuesta incorpora la estructura de bandas de la punta y la muestra al mismo nivel de teoría (en este caso usando la Teoría del Funcional de la Densidad), y permitiendo múltiples simulaciones para diferentes puntos de control del STM (corriente túnel y voltaje *bias*) y para multitud de puntas distintas, sin la necesidad de grandes recursos computacionales.

2.1 Objetivos

Las características esenciales de este proyecto se resumen a continuación.

Fiabilidad Para ello, los electrodos se tratan de forma realista. En este caso se ha optado por cálculos *ab initio*, aunque otros métodos como el *tight-binding* o los propios de la química cuántica podrían ser igualmente aplicables. La elección del paquete SIESTA para cálculos de primeros principios tiene dos motivaciones. Por un lado incorpora la DFT de manera estándar, pero con escalamiento lineal tanto en tiempo de cálculo como en memoria. Por otro lado, resulta muy flexible para obtener desde resultados con no mucha calidad, pero muy rápidos, hasta resultados altamente precisos.

Velocidad y facilidad de uso Se pretende una implementación modular, sintetizada en tres pasos claramente diferenciados:

1. Obtención independiente de la estructura electrónica de punta y muestra. Aquí se puede elegir la calidad de las funciones de onda a utilizar para el cálculo de la corriente. En esta parte se utiliza el programa SIESTA.
2. Rápida generación de datos para la corriente túnel. Esto se consigue mediante un método que incluye en su formulación las múltiples posiciones de la punta de manera natural. La disponibilidad adicional de una base de datos de puntas precalculadas, debido a que el cálculo de cada electrodo se realiza separadamente, permite también comparar distintas situaciones de una manera cómoda. En este punto se utiliza el programa SIESTMulator creado durante esta tesis.
3. Visualización sencilla. Tratamiento de los datos teóricos de igual manera que si se tratase de un experimento. Esto permite una gran productividad para el experimentalista, a la vez que hace más rigurosa la comparación e interpretación con las medidas. En esta última parte se aprovecharon los conocimientos de los miembros de la colaboración experimental, creadores del versátil programa WSxM.

El objetivo del proyecto se puede resumir por tanto en la siguiente meta a alcanzar.

Misión Construir una herramienta complementaria a los experimentos que ayude en la interpretación de las medidas.

Esto incluye el pleno desarrollo del anterior segundo punto. El proyecto se ha denominado con el acrónimo SiESTMuLator, esto es, SiESTA + STM simulator.

2.2 Corriente y elementos de matriz de túnel

El punto de partida es la expresión de Bardeen para la corriente túnel,

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{t,s} [f(\varepsilon_t) - f(\varepsilon_s)] |M_{ts}|^2 \delta(\varepsilon_t - \varepsilon_s + eV), \quad (2.1)$$

que contiene cantidades dependientes de la punta (se indicarán con el subíndice t , del término punta en inglés, *tip*) y de la muestra (referidas con el subíndice s , de *sample* o *surface*). En la ecuación anterior, $f(\varepsilon)$ es la función de Fermi-Dirac (supondremos aquí una temperatura única),

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\varepsilon/kT}}, \quad (2.2)$$

y las energías ε_t , ε_s son las de los autoestados aislados de la punta y de la muestra, en este caso referidas a cada nivel de Fermi respectivamente. La corriente depende del voltaje *bias* aplicado, V , a través de la función delta de Dirac, que asegura transiciones electrónicas elásticas. Esta energía causará un desnivel entre los estados vacíos y ocupados de cada electrodo, como se ha esquematizado en la figura 2.1 para el caso de una barrera triangular. Existirán transiciones entre estados a la misma energía siempre que las ocupaciones del nivel lo permitan. En la figura 2.1 se ha sombreado la ventana de energías para los estados que más contribuirán a la corriente total, suponiendo una temperatura de cero. Esta representación ha de considerarse una idealización, ya que en realidad la barrera se verá suavizada en

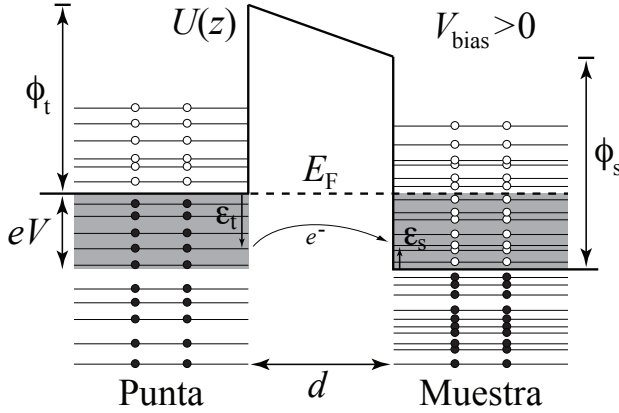


Figura 2.1: Dibujo esquemático de la barrera de potencial entre punta y muestra para voltajes *bias* positivos aplicados sobre la muestra. Estados ocupados representados por círculos negros y vacíos en blanco. Se han sombreado las energías que más participan en la corriente.

sus extremos por efecto del potencial imagen creado durante el proceso de túnel de la carga, y por otros efectos electrónicos como pueden ser el canje y la correlación.

La cantidad M_{ts} en la ecuación (2.2) cuantifica la probabilidad de que exista túnel entre los dos electrodos. En concreto, se trata del elemento de matriz de túnel (a primer orden) entre un estado de la punta aislada, φ_t (con energía ε_t), y cualquier otro de la muestra aislada, φ_s (con autovalor ε_s). La evaluación de este término es con mucho la parte más complicada de la expresión para la corriente. Bardeen [20], tras una ingeniosa integración por partes, demostró que se puede escribir como,

$$M_{ts} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Sigma} [\varphi_t^*(\mathbf{r}) \nabla \varphi_s(\mathbf{r}) - \varphi_s(\mathbf{r}) \nabla \varphi_t^*(\mathbf{r})] \cdot d^2 \hat{\mathbf{r}}, \quad (2.3)$$

donde la integral de superficie se puede calcular sobre cualquier superficie matemática Σ que resida enteramente dentro de la región de vacío que separa la punta y la muestra, esto es, en la zona de potencial aproximadamente constante.

Esta probabilidad de transición entre estados muestra una relación muy directa con el proceso de túnel, ya que su integrando es directamente proporcional al operador de densidad de probabilidad de corriente en Mecánica Cuántica [21]. M_{ts} tiene además dimensiones de energía (por tanto I tiene dimensión de corriente), y puede interpretarse como la energía de resonancia de Heisenberg [22] y Pauling [23], esto es, la ganancia en energía producida por el solape de los dos estados [24].

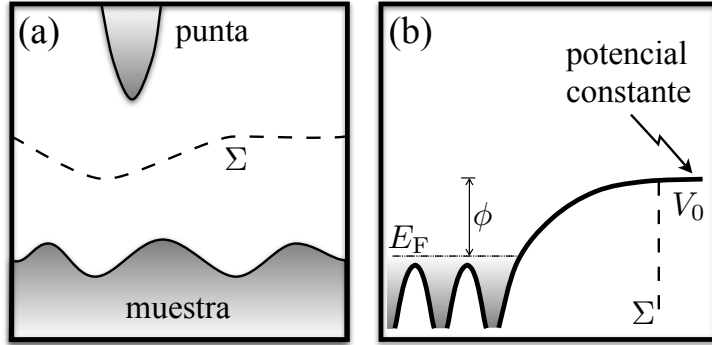


Figura 2.2: (a) Representación de la superficie de integración Σ en el formalismo de Bardeen. (b) Potencial visto por cada electrodo aislado hacia la región de vacío.

2.3 Evaluación directa de M_{ts}

La anterior visión para describir la corriente túnel resulta sencilla e intuitiva, y es por ello que se ha convertido en el método más utilizado en el ámbito de los cálculos de primeros principios para la simulación de imágenes STM. La figura 2.2 es un esquema de la situación modelizada por la teoría de Bardeen. Si la integral de superficie para los elementos de matriz de túnel se realiza en la región de vacío, el potencial para las funciones de onda de ambos electrodos será aproximadamente constante más allá de la superficie Σ escogida. La diferencia en energía entre el potencial constante de valor V_0 y el nivel de Fermi del electrodo es la función de trabajo, ϕ .

El cálculo inmediato de los elementos M_{ts} involucra la elección de una superficie Σ donde evaluar las funciones φ_t y φ_s , junto con sus gradientes. Una elección natural consistiría en un plano perpendicular que simplemente cruce la región de vacío. Esta geometría es especialmente conveniente para calcular la integral de manera numérica, cuya mayor complicación estriba en obtener los elementos superficiales $d^2\hat{\mathbf{r}}$, que en este caso son triviales. De esta forma, la integral se convertiría en una sencilla suma al representar todas las cantidades necesarias en una red equiespaciada de puntos sobre el plano.

Sin embargo, desde el punto de vista de cálculo por primeros principios, esta elección para Σ conlleva varias complicaciones añadidas. Por una parte, estos problemas surgen de que el vacío es una parte energéticamente irrelevante con respecto a la energía total del sistema. De esta manera, conseguir una buena descripción de los valores de las funciones de onda, en posiciones alejadas de las superficies de punta y muestra, implicaría exigir una extremada convergencia para el ciclo de autoconsistencia, que asegure valores de energía con la máxima precisión posible. Más aún, y en el caso de usar funciones de base de alcance finito (como los orbitales atómicos numéricos en SIESTA), incluso disponiendo de una convergencia ideal, el valor de los estados φ en aquellas posiciones lejanas siempre sería nulo.

En ciertos métodos estos problemas pretenden abordarse asumiendo expresiones analíticas para las funciones de onda o modificando de varias maneras las calculadas originalmente, y generalmente para los estados correspondientes a la punta, φ_t , aprovechando de hecho que la propia estructura de la punta resulta de por sí desconocida. Existen las aproximaciones de empalme asintótico, que asumen una dependencia exponencial de la cola de la función de onda con la distancia, desde los valores de φ_t cercanos a la superficie, y también las expansiones de las funciones de onda en armónicos esféricos, siendo éste último un enfoque ampliamente utilizado [3, 25–30], y cuya expansión a primer orden resulta ser la aproximación de Tersoff-Hamann [1, 2]. En todo caso, la eficiencia y fiabilidad de este tipo de medidas no resultan siempre satisfactorias. Por otro lado, y desde un punto de vista pragmático, la elección de un plano como superficie de integración tampoco parece ser adecuada si se quieren tratar muestras que presenten una alta corrugación, como en terrazas o adsorbatos sobre superficies, donde el perfil que sigue la punta del STM, en el modo de corriente constante, dista mucho de parecerse a una llanura.

Debido a que todas estas dificultades se agravan al aumentar la distancia punta-muestra, es común realizar las simulaciones *ab initio* en situaciones de distancias punta-muestra irreales, esto es, muy por debajo de 5 Å, donde la superficie de integración Σ contenga valores fiables de ambas φ_t y φ_s y sus gradientes. En este tipo de cálculos, además, es común considerar tanto la punta como la superficie dentro de la misma celda de simulación, encareciendo ostensiblemente

el cálculo, sobre todo si se quiere llevar a cabo para suficientes posiciones relativas punta-muestra. Además, se incrementa la dificultad para conseguir una buena comparación directa con las medidas experimentales realizadas a distancias de túnel. A cortas distancias la aproximación perturbativa deja de tener validez, debido a que no existe una región definida de potencial constante, lo que complica enormemente la interpretación correcta de las imágenes.

2.4 Propagación de funciones de onda

Como método alternativo para solventar gran parte de estos inconvenientes, en esta sección se desarrollará un esquema basado en la propagación espacial de las funciones de onda superficiales, utilizando para ello la función de Green del vacío.

Para ello comencemos considerando la ecuación de Schrödinger para cada electrodo aislado en su zona de vacío de potencial constante V_0 , como se describió en la figura 2.2(b), por lo que se tendrá que,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_j(\mathbf{r}) + V_0 \varphi_j(\mathbf{r}) = E_j \varphi_j(\mathbf{r}), \quad (2.4)$$

donde ahora se utiliza el índice general j para referirse tanto a estados de la punta como de la muestra, $j = t, s$. También se han utilizado las energías, E_j , referidas al cero absoluto, esto es, $\varepsilon_j = E_j - E_F$. Conviene notar aquí que las funciones de onda φ_t y φ_s , soluciones a estas ecuaciones, al ser autoestados de Hamiltonianos diferentes, en general cumplirán que, $\int \varphi_t^*(\mathbf{r}) \varphi_s(\mathbf{r}) d^3r \neq 0$. Reorganizando los términos en la ecuación (2.4),

$$\nabla^2 \varphi_j(\mathbf{r}) - \kappa_j \varphi_j(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.5)$$

donde se suponen estados ligados, esto es, $E_j < V_0$, con $\kappa_j = \sqrt{2m(V_0 - E_j)}/\hbar$. Las dimensiones de la cantidad κ_j son de inversa de distancia, y siguiendo el esquema de la figura 2.2(b) se puede expresar también en función de las energías referidas al nivel de Fermi, ε_j , como, $\kappa_j = \sqrt{2m(\phi - \varepsilon_j)}/\hbar$.

Para entender claramente el origen del problema con la región de vacío, fijémonos en la punta, tratando el caso ideal y más sencillo de un electrodo puntual

(de máxima resolución), situado en la posición \mathbf{R} , con lo que se tiene que,

$$\nabla^2 \varphi_t(\mathbf{r} - \mathbf{R}) - \kappa_t^2 \varphi_t(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad \text{con} \quad \kappa_t^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (\phi - \varepsilon_t). \quad (2.6)$$

Esta ecuación no contradice a la (2.5), ya que es idéntica a ella en la región de vacío, pero a su vez, su solución es proporcional a la función de Green para la ecuación de Helmholtz modificada,

$$\nabla^2 G(\mathbf{r} - \mathbf{R}) - \kappa_t^2 G(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad \text{con} \quad \varphi_t(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \sqrt{8\pi\kappa_t} G(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (2.7)$$

El factor de proporcionalidad viene de la normalización de las funciones de onda φ_t . La expresión analítica para la función de Green en la ecuación (2.7) con condiciones de contorno esféricas es el denominado potencial de Yukawa,

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = G(\rho) = \frac{e^{-\kappa_t \rho}}{4\pi\rho}, \quad \text{con} \quad \rho = |\mathbf{r} - \mathbf{R}|, \quad (2.8)$$

o equivalentemente $G(\rho) = (\kappa_t/4\pi) K_0(\kappa_t \rho)$, donde K_0 es la función de Bessel modificada de segunda especie [31]. Se recuerda que \mathbf{R} es el centro de curvatura de la punta.

Al igual que en la aproximación de Tersoff-Hamann, podemos usar ahora esta función de onda esférica para calcular directamente la integral de M_{ts} [ecuación (2.3)], convirtiéndola en una integral de volumen con ayuda del teorema de la divergencia y utilizando las ecuaciones (2.5) y (2.7),

$$\begin{aligned} M_{ts}(\mathbf{R}) &= -\frac{\hbar^2}{m} \sqrt{2\pi\kappa_t} \int_{\Sigma} [G^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \nabla \varphi_s(\mathbf{r}) - \varphi_s(\mathbf{r}) \nabla G^*(\mathbf{r} - \mathbf{R})] \cdot d^2 \hat{\mathbf{r}} = \\ &= -\frac{\hbar^2}{m} \sqrt{2\pi\kappa_t} \int [G^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \nabla^2 \varphi_s(\mathbf{r}) - \varphi_s(\mathbf{r}) \nabla^2 G^*(\mathbf{r} - \mathbf{R})] d^3 r = \\ &= -\frac{\hbar^2}{m} \sqrt{2\pi\kappa_t} \int [G^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \kappa_s^2 \varphi_s(\mathbf{r}) - \\ &\quad \varphi_s(\mathbf{r}) \{-\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + \kappa_t^2 G^*(\mathbf{r} - \mathbf{R})\}] d^3 r = \\ &= -\frac{\hbar^2}{m} \sqrt{2\pi\kappa_t} \varphi_s(\mathbf{R}) - \frac{\hbar^2}{2m} (\kappa_s^2 - \kappa_t^2) \int \varphi_t^*(\mathbf{r}) \varphi_s(\mathbf{r}) d^3 r. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Como se comentó anteriormente, las funciones de onda de los electrodos no son ortogonales entre sí. Sin embargo, el segundo sumando puede despreciarse en el

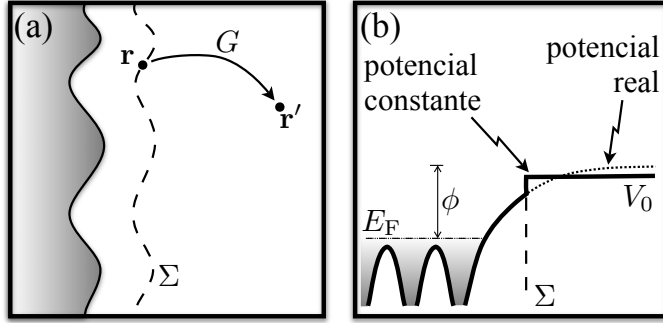


Figura 2.3: (a) Representación esquemática de la propagación de valores de $\varphi_s(\mathbf{r})$ desde Σ_s hasta los puntos en la región de vacío, \mathbf{r}' . (b) Aproximación sobre el potencial de la muestra en esta propagación.

límite de bajos voltajes, donde todas las energías son cercanas al nivel de Fermi, con lo que $\kappa_s^2 \approx \kappa_t^2$ por la delta de Dirac en la ecuación de la corriente, y el término $(\kappa_s^2 - \kappa_t^2)$ tiende a valores nulos. Como consecuencia, se obtiene finalmente que,

$$M_{ts}(\mathbf{R}) \propto \varphi_s(\mathbf{R}). \quad (2.10)$$

Sustituyendo ahora estos elementos de matriz en la ecuación para la corriente túnel (2.1), se observa una dependencia con el cuadrado de la función de onda de la muestra, $|\varphi_s|^2$, identificable fácilmente con la densidad de estados de la superficie, con lo que se llega a que,

$$I \propto \int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon_F + eV} n_s(\mathbf{R}, \varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.11)$$

esto es, la corriente es proporcional a la LDOS de la muestra en torno a la energía de Fermi y evaluada en la posición que ocupa la punta. Se ha reproducido el resultado obtenido por Tersoff y Hamann [1, 2].

El punto interesante en todo este desarrollo es que la ecuación (2.10) puede, sin embargo, ser utilizada en la *dirección opuesta*. En efecto, se trata simplemente de una “receta” matemática con la que obtener el valor de φ_s en cualquier posición \mathbf{R} , independientemente de que exista una punta real allí. Notar que la punta

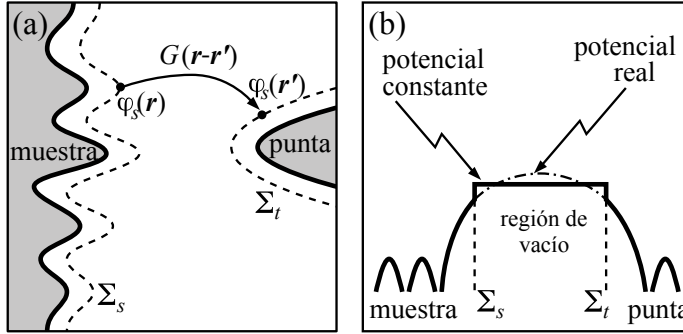


Figura 2.4: (a) Representación esquemática de la propagación de valores de $\varphi_s(\mathbf{r})$ definidos sobre la superficie matemática Σ_s , a través de la región de vacío hasta los puntos \mathbf{r}' de otra superficie Σ_t , usando la función de Green del vacío $G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$. Σ_s (Σ_t) denota una isosuperficie de la densidad electrónica en las proximidades de la muestra (punta) [ver ecuación (2.12)]. (b) Aproximación de potencial constante en la región de vacío entre punta y muestra.

considerada en el desarrollo era un ejemplo (ficticio) ideal. En particular, estamos interesados en poder encontrar valores precisos de las funciones de onda en la región de vacío. Para ello se puede realizar una integración sobre una superficie matemática elegida convenientemente, cercana a la muestra (sea Σ_s), y hacer propagar los valores de φ_s desde ella a cualquier otra posición \mathbf{r}' . La figura 2.3 ilustra esta propuesta.

La ventaja ahora estriba en que se pueden obtener valores precisos de φ_s , en posiciones seleccionadas \mathbf{r}' de una segunda superficie matemática cercana a la punta (denominada Σ_t), donde también se dispone de valores precisos para φ_t . Una vez allí, se puede realizar una segunda integral de superficie sobre Σ_t , para calcular los valores finales de M_{ts} de la ecuación (2.3). La figura 2.4 muestra un dibujo con esta observación, junto con la aproximación asumida de potencial constante entre punta-muestra.

El método propuesto involucra calcular dos integrales de superficie, pero con la ventaja de superar claramente las dificultades técnicas de incompletitud de la base y falta de convergencia de valores φ comentadas anteriormente. Es de notar

que las expresiones además deben ser completamente simétricas con respecto a los electrodos. Según el principio de reciprocidad aplicable al STM, el proceso de túnel también puede verse con la punta y muestra intercambiados. Por tanto la propagación también puede considerarse como de funciones de onda de la punta desde Σ_t hasta Σ_s . Para tener esto en cuenta de manera rigurosa será necesaria la introducción de una función de Green del vacío que dependa tanto de estados de la punta y como de la muestra. Esto se llevará a cabo con más detalle en una sección siguiente.

2.5 Integrales de superficie y volumen

En este punto conviene definir qué se entiende por “superficie de integración adecuada,” para poder concretar las geometrías de Σ_t y Σ_s . Como se ha mencionado anteriormente, la posibilidad de escoger un plano simplificaría considerablemente la implementación del cálculo de las integrales. Sin embargo, no en todas las ocasiones esta elección se adecuará a la topología de la muestra.

Existe una mejor opción. Se puede elegir una isosuperficie de densidad electrónica constante, ya que esta cantidad se conoce previamente del cálculo independiente de la estructura electrónica de los electrodos. De esta forma, con un único parámetro se podrá controlar que la superficie matemática no se aleje demasiado de la zona donde disponemos de valores precisos de funciones de onda. La expresión para tal isosuperficie es,

$$\Sigma = \{\mathbf{r}; S(\mathbf{r}) \equiv \log(\rho(\mathbf{r})/\rho_0) = 0\}, \quad (2.12)$$

donde ρ_0 indica un valor de referencia ajustable. Este valor debe ser tal que Σ no se aleje mucho de los electrodos, para que las funciones de onda *ab initio* φ y $\nabla\varphi$ sean fiables, ni resultar tan cercano como para que no sea posible aproximar el potencial en esa zona por una constante [figura 2.4(b)].

Esta nueva elección resulta mucho más práctica para seguir el contorno de la muestra, pero al tratarse de una superficie irregular, complica el cálculo de la integral, ya que para cada posición \mathbf{r} sería necesario encontrar primero un $d^2\hat{\mathbf{r}}$. Para conseguir una implementación eficiente, es mucho más práctico tratar estas

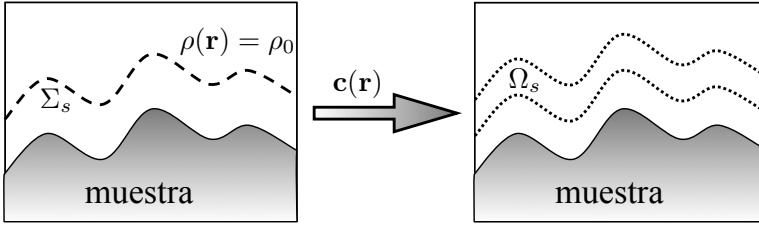


Figura 2.5: Transformación de una integral de superficie en una integral sobre una rodaja de volumen, utilizando una función de constricción en el integrando. La superficie Σ_s se define como una isosuperficie de la densidad electrónica.

geometrías como volúmenes en vez de como superficies. Para ello es necesario introducir una función de constricción, $\mathbf{c}(\mathbf{r})$, en la dirección perpendicular a la isosuperficie Σ de densidad de carga, $\mathbf{c}(\mathbf{r}) = \delta(S(\mathbf{r})) \nabla \rho(\mathbf{r}) / \rho(\mathbf{r})$, a través de la variable $u(\mathbf{r}) = \mathbf{r} \cdot \nabla S(\mathbf{r}) / |\nabla S(\mathbf{r})|$, localmente ortogonal a ella. En la figura 2.5 se presenta un esquema con la idea de esta transformación. De esta forma la integral de un campo vectorial cualquiera, $\mathbf{f}(\mathbf{r})$, queda como,

$$\begin{aligned}
 \int_{\Sigma} \mathbf{f}(\mathbf{r}) \cdot d^2 \hat{\mathbf{r}} &= \int_{S(\mathbf{r})=0} \mathbf{f}(\mathbf{r}) \cdot d^2 \hat{\mathbf{r}} = \int \mathbf{f}(\mathbf{r}) \cdot \frac{\nabla \rho(\mathbf{r})}{|\nabla \rho(\mathbf{r})|} \delta(u(\mathbf{r})) d^3 r = \\
 &= \int \mathbf{f}(\mathbf{r}) \cdot \frac{\nabla \rho(\mathbf{r})}{|\nabla \rho(\mathbf{r})|} \delta(S(\mathbf{r})) \frac{dS(\mathbf{r})}{du(\mathbf{r})} d^3 r = \\
 &= \int \mathbf{f}(\mathbf{r}) \cdot \frac{\nabla \rho(\mathbf{r})}{|\nabla \rho(\mathbf{r})|} \delta(S(\mathbf{r})) \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})} d^3 r = \\
 &= \int \mathbf{f}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{c}(\mathbf{r}) d^3 r.
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

Una prueba alternativa de esta relación se muestra en el apéndice A.

Así expresada, el cálculo de la integral de volumen ya puede hacerse en una malla sobre la que proyectar las cantidades necesarias. Sin embargo, para esa distribución discreta de puntos, tendremos que en la mayoría de las ocasiones la función delta contenida en $\mathbf{c}(\mathbf{r})$ se anulará. Es necesario por tanto “ensanchar” la delta de Dirac, para que la propia función de constricción, a la vez que actuar como tal en las direcciones perpendiculares a Σ , se encuentre bien representada por la

red de puntos elegida. Una posibilidad de función delta normalizada sencilla, con rango estrictamente finito es,

$$\delta(S(\mathbf{r})) = \begin{cases} \frac{15}{16 \Delta S} \left[1 - \left(\frac{S(\mathbf{r})}{\Delta S} \right)^2 \right]^2 & \text{si } -\Delta S < S(\mathbf{r}) < \Delta S, \\ 0 & \text{en el resto,} \end{cases} \quad (2.14)$$

donde ΔS está relacionado tanto con el decaimiento de la densidad electrónica como con el espaciado de la malla. Se comentará más sobre él en la sección de determinación de parámetros, al final del capítulo.

Con la superficie matemática “ensanchada,” la expresión equivalente a las ecuaciones (2.9) y (2.10) es,

$$\varphi_s(\mathbf{r}') = \int [G^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \nabla \varphi_s(\mathbf{r}) - \varphi_s(\mathbf{r}) \nabla G^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \cdot \mathbf{c}(\mathbf{r}) d^3 r. \quad (2.15)$$

Conviene definir aquí ciertas cantidades dependientes de las funciones de onda y sus gradientes, combinadas a su vez con la función de constricción,

$$\begin{aligned} A_j(\mathbf{r}) &= \mathbf{c}_j(\mathbf{r}) \cdot \nabla \varphi_j(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \tilde{A}_j(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3 k, \\ \mathbf{B}_j(\mathbf{r}) &= \mathbf{c}_j(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \tilde{\mathbf{B}}_j(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3 k, \end{aligned} \quad (2.16)$$

donde por conveniencia se ha utilizado el índice general $j = t, s$ (aunque aquí nos fijaremos en la muestra), y se ha aprovechado para definir también sus transformadas de Fourier (indicadas con el símbolo de la tilde), $\tilde{A}_j(\mathbf{k})$ y $\tilde{\mathbf{B}}_j(\mathbf{k})$, respectivamente. La transformada de Fourier de la función de Green también se expresa como,

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \tilde{G}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} d^3 k. \quad (2.17)$$

Mediante la sustitución de estas transformadas, y con ayuda del teorema de Green,

la ecuación (2.15) se simplifica en,

$$\begin{aligned}
 \varphi_s(\mathbf{r}') &= \int [G^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}') A_s(\mathbf{r}) - \mathbf{B}_s(\mathbf{r}) \cdot \nabla G^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] d^3 r = \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 k \int d^3 q [\tilde{G}^*(\mathbf{k}) \tilde{A}_s(\mathbf{q}) + i\mathbf{q} \cdot \tilde{\mathbf{B}}_s(\mathbf{k}) \tilde{G}^*(\mathbf{q})] \int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}} d^3 r = \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \tilde{g}^*(\mathbf{k}) [\tilde{A}_s(\mathbf{k}) + i\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{B}}_s(\mathbf{k})] e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} d^3 k = \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \tilde{\varphi}_s(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} d^3 k, \quad \tilde{\varphi}_s(\mathbf{k}) = \tilde{g}^*(\mathbf{k}) [\tilde{A}_s(\mathbf{k}) + i\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{B}}_s(\mathbf{k})].
 \end{aligned}
 \tag{2.18}$$

Esta expresión se reconoce enseguida como una convolución [31], de forma que puede implementarse muy eficientemente usando técnicas de transformadas de Fourier [32].

2.6 La función de Green en la barrera túnel

La expresión analítica para la función de Green en el espacio recíproco, $\tilde{G}(\mathbf{k})$, se puede obtener fácilmente al tomar la transformada de Fourier en la ecuación (2.7),

$$(\nabla_{\mathbf{r}}^2 - \kappa_t^2) G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \tag{2.19a}$$

$$\tilde{G}_t(\mathbf{k}) = \tilde{g}_t(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} = \frac{1}{k^2 + \kappa_t^2} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'}. \tag{2.19b}$$

En la ecuación (2.19b) se ha incluido intencionadamente el subíndice t en la función de Green, que no había sido tenido en cuenta hasta ahora por simplicidad. Esto es debido a que \tilde{g}_t dependerá de la función de trabajo de la punta ϕ_t y de la energía del autoestado ε_t , a través del valor de κ_t . Sin embargo, un inconveniente general es que las funciones de trabajo ϕ_t y ϕ_s pueden ser distintas. Debido a que en el proceso de túnel tanto la punta como la muestra juegan un papel intercambiable, sería deseable, como una mejor aproximación al problema, encontrar una función en la que se use un promedio de ϕ_t y ϕ_s .

La manera más sencilla es evaluar \tilde{g}_t tomando la media aritmética de ϕ_t y ϕ_s , esto es, aproximando la barrera de potencial triangular en ausencia de voltaje *bias*

por una función cuadrada. No obstante, y dado que en nuestro caso está todo expresado en términos de las g y no directamente de las κ , es más conveniente recurrir a un promedio sobre las propias funciones de Green, \tilde{g}_t y \tilde{g}_s . De esta forma, todo permanece más factorizable y la implementación resulta mucho más eficiente, sobre todo en términos de memoria.

El criterio elegido consiste en usar una media geométrica en espacio recíproco $\tilde{g}_{ts}(k) = \sqrt{\tilde{g}_t(k) \tilde{g}_s(k)}$, aunque otros esquemas, por ejemplo una media aritmética o geométrica en espacio real, darían resultados similares. Para ver esta similitud entre la media geométrica y la aritmética se puede aplicar la regla de Cauchy que las relaciona, $(\prod_{i=1}^N n_i)^{(1/N)} \leq (1/N) \sum_{i=1}^N n_i$, y darse cuenta de que para las distancias de propagación que estamos considerando no existen muchas diferencias en ambos valores.

Es también conveniente modificar el anterior producto en la forma, $\tilde{\tilde{g}}_{ts}(k) = \tilde{g}_{ts}(k) e^{-\alpha^2 k^2}$, donde además se añade un filtrado o función de transferencia Gaussiano, que se ocupa de cortar las componentes de Fourier elevadas. Esto es debido a que la función de Green original diverge a distancias cortas (ver la figura 2.6), por lo que no puede ser representada en una malla finita de puntos en torno a $\rho = 0$. Intentar representar la divergencia en el espacio recíproco requeriría de una gran peso sobre componentes de Fourier elevadas, quizá no accesibles debido a la limitación en el muestreo, plegándose éstas por tanto sobre otras componentes distintas (efecto de *aliasing*, ver apéndice B), y “emborronando” el espectro real de la función. Por otro lado, modificar la función en esas zonas de distancias relativas para hacerla más representable, no afecta al propósito de la propagación, ya que estamos interesados en distancias muy por encima de varios Bohr.

La transformada de Fourier inversa $\bar{G}(\rho)$ de $\tilde{g}(k) e^{-\alpha^2 k^2}$ se puede obtener analíticamente mediante la integral,

$$\bar{G}(\rho) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{2}{\rho} \int_0^\infty \frac{k}{k^2 + \kappa_t^2} e^{-\alpha^2 k^2} \sin(k\rho), \quad (2.20)$$

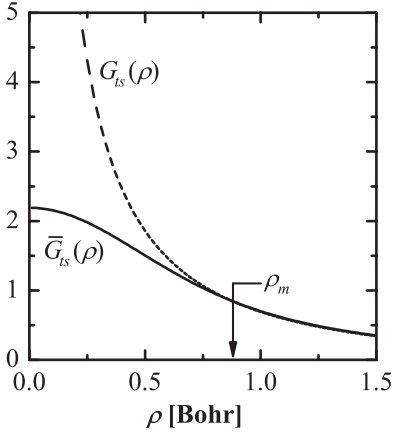


Figura 2.6: Transformada inversa de Fourier de $\tilde{g}_{ts}(k)$ y $\tilde{\tilde{g}}_{ts}(k)$, denotadas como $G_{ts}(\rho)$ y $\bar{G}_{ts}(\rho)$ respectivamente ($\kappa_t=0,47 \text{ Bohr}^{-1}$, $\kappa_s=0,72 \text{ Bohr}^{-1}$, $\alpha=0,25 \text{ Bohr}$). En la distancia ρ_m ambas difieren en una tolerancia predefinida (10^{-3}).

expresión que se encuentra tabulada¹ [33],

$$\bar{G}(\rho) = \frac{\sqrt{2\pi}}{4\rho} e^{\alpha^2 \kappa^2} \left[e^{\kappa\rho} \operatorname{erf}\left(\alpha\kappa + \frac{\rho}{2\alpha}\right) - e^{-\kappa\rho} \operatorname{erf}\left(\alpha\kappa - \frac{\rho}{2\alpha}\right) - 2 \sinh(\kappa\rho) \right], \quad (2.21)$$

y que está bien comportada en el límite de distancias cortas,

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \bar{G}(\rho) = \frac{1}{2\alpha\sqrt{\pi}} - \frac{\kappa_t}{4\pi} e^{\left(\frac{\alpha\kappa_t}{2\pi}\right)^2} \operatorname{erfc}\left(\frac{\alpha\kappa_t}{2\pi}\right). \quad (2.22)$$

El valor de α se escoge de manera que, para cada par de estados punta-muestra, sea lo suficientemente grande como para asegurar que el peso de la máxima componente k representable en la malla esté por debajo de una cierta tolerancia, pero a su vez suficientemente pequeña como para no modificar la forma de la cola de la función a grandes distancias, algo que se impone mediante una distancia de empalme, ρ_m (figura 2.6). En principio el valor óptimo de α podría depender también de κ_t . Para un $\kappa_t \sim 0,5 \text{ Bohr}^{-1}$, se ha comprobado que con valores de α entorno a $0,75 \text{ Bohr}$ se consiguen unos buenos resultados. En cualquier caso su ajuste no parece crítico, y para todas las simulaciones llevadas a cabo se ha mantenido una coincidencia de la función de Green modificada y la original para distancias relativas ρ por debajo de 1 Bohr , así que los valores de las funciones de onda propagados a través del vacío no se encuentran alterados en absoluto para cualquier separación en el régimen de túnel ($5 - 10 \text{ Å}$).

¹Se trata de la expresión número 3.954 en el libro de Gradshtey y Ryzhik [33].

2.7 Elementos de matriz de túnel como convoluciones

Para obtener finalmente una expresión cerrada para los elementos de matriz, M_{ts} , han de sustituirse los valores de las funciones de onda propagadas de la ecuación (2.18) de nuevo en la ecuación (2.3). Llegados a este punto, es necesario un segundo “ensanchamiento,” sobre la segunda superficie matemática de integración, Σ_t . La integral en M_{ts} se realiza ahora sobre los puntos \mathbf{r}' , otra vez mediante una aplicación adicional del teorema de Green, siguiendo el mismo procedimiento que se llevó a cabo en la ecuación (2.18). De manera resumida se puede escribir el resultado como,

$$\begin{aligned}
 M_{ts}(\mathbf{R}) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int [\mathbf{B}_t^*(\mathbf{r}' - \mathbf{R}) \cdot \nabla \varphi_s(\mathbf{r}') - \varphi_s(\mathbf{r}') A_t^*(\mathbf{r}' - \mathbf{R})] d^3 r' = \\
 &= \frac{\hbar^2}{2m} \int [\tilde{A}_t^*(\mathbf{k}) - i\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{B}}_t^*(\mathbf{k})] \tilde{g}_{ts}(k) [\tilde{A}_s(\mathbf{k}) + i\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{B}}_s(\mathbf{k})] e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} d^3 k = \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \tilde{M}_{ts}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} d^3 k, \\
 \tilde{M}_{ts}(\mathbf{k}) &= (2\pi)^{3/2} \frac{\hbar^2}{2m} [\tilde{A}_t(\mathbf{k}) + i\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{B}}_t(\mathbf{k})]^* \tilde{g}_{ts}(k) [\tilde{A}_s(\mathbf{k}) + i\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{B}}_s(\mathbf{k})].
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

Por tanto, los elementos de matriz finales vienen dados por otra integral de convolución, cuya transformada de Fourier, $\tilde{M}_{ts}(\mathbf{k})$, es el producto de dos funciones independientes para cada electrodo (las expresiones entre paréntesis cuadrados), acoplados entre sí mediante el producto por la función de Green de vacío del sistema conjunto. Esta expresión final resulta muy simétrica, por el hecho de haber usado previamente una representación completamente factorizable para la función de Green en espacio recíproco. Esto permitirá simplificar la programación a la vez que su evaluación.

Con todos estos pasos, se ha conseguido una fórmula para la cantidad M_{ts} que se puede evaluar en múltiples posiciones de la punta, y de una sola vez, por medio de transformadas rápidas de Fourier numéricas (FFT, del inglés *Fast Fourier Transforms*). Para ello se utilizan los valores de $\mathbf{c}_j(\mathbf{r})$, $\varphi_j(\mathbf{r})$ y $\nabla \varphi_j(\mathbf{r})$, que sirven para construir las cantidades $A_j(\mathbf{r})$ y $\mathbf{B}_j(\mathbf{r})$ de la ecuación (2.16).

Estas funciones sólo son recopiladas en los puntos de una red uniforme en el volumen delimitado por las superficies matemáticas ensanchadas, Σ_j , dependiendo ambas de su parámetro ΔS_j , relacionado con el decaimiento de la densidad electrónica del electrodo con respecto a la dirección perpendicular a su superficie. Se dará una estimación práctica adecuada para ΔS en la sección 2.9 siguiente.

En el apéndice B se pueden encontrar además las expresiones relevantes para el cálculo de la integral de convolución mediante el uso de la FFT. Para cada pareja de estados punta-muestra, se realizan 4 transformadas directas para obtener todas las cantidades A y B en el espacio de Fourier. Se construye después $\tilde{M}_{ts}(\mathbf{k})$ multiplicando en espacio recíproco por la función de Green analítica. El último paso consiste en una transformada de Fourier inversa, que arroja de un golpe las probabilidades de túnel para cada punto de la malla definida en espacio real.

2.8 Ensanchamiento de niveles de energía

Una última parte para la obtención final de la corriente túnel tiene que ver con las funciones delta en energía presentes en la ecuación (2.1). Sin ninguna pérdida de generalidad, estos factores se pueden reescribir como,

$$[f(\varepsilon_t) - f(\varepsilon_s)] \delta(\varepsilon_t - \varepsilon_s + eV) = \int_{-\infty}^{+\infty} [f(\varepsilon) - f(\varepsilon + eV)] \delta(\varepsilon - \varepsilon_t) \delta(\varepsilon - \varepsilon_s + eV) d\varepsilon, \quad (2.24)$$

donde se ha introducido una función delta adicional.

En esta nueva expresión, los estados de energía tanto de la punta como de la muestra se desacoplan de modo natural en dos funciones que dependen de los autovalores de los sistemas aislados y de la tensión *bias*. Es interesante entender bien este aspecto, ya que en los cálculos de estructura electrónica los electrodos se representan por sistemas de pocos átomos y por tanto con un número finito de estados. El acoplo de estos estados con la parte semiinfinita del electrodo no está incluida rigurosamente, más que por los átomos más internos que puedan ser ya considerados pertenecientes al volumen.

El principal efecto debido al acercamiento de los sistemas finitos hacia

un contacto macroscópico, tanto para la punta como para la muestra, será la observación de un desplazamiento y unos ensanchamientos en los niveles de energía de los sistemas aislados [34]. La forma matemática correcta para tratar este problema conlleva añadir una matriz de autoenergía al Hamiltoniano original del sistema finito [35]. Esta autoenergía juega el papel de un gran reservorio de partículas, pero modifica inevitablemente la estructura electrónica de los electrodos. Existen alternativas similares para representar el carácter macroscópico de punta y muestra, una de las más extendidas consiste en idealizar la parte de volumen de estos materiales mediante el uso de redes de Bethe [36], conectándolas directamente a los enlaces que quedan rotos en el sistema finito, según la coordinación que presenten con sus vecinos.

En nuestro caso, para evaluar la corriente total de la ecuación (2.1), esto se simulará mediante un suavizado de ambas funciones delta, la de la punta y la de la muestra, sustituyéndolas por funciones Lorentzianas,

$$\delta_{\eta_j}(\varepsilon - \varepsilon_j) \simeq \frac{\eta_j}{\pi [(\varepsilon - \varepsilon_j)^2 + \eta_j^2]}, \quad (2.25)$$

y añadiendo un único valor de autoenergía para cada subsistema, η_j , que deberá ser ajustado empíricamente. El principal déficit de esta aproximación está en que en una situación real los valores η_j no son fijos, ya que en principio dependerán de varios parámetros en los cálculos, algunos tan importantes como el tamaño del sistema o el muestreo en puntos- k , y más específicamente del acoplamiento que cada estado individualmente tenga con el volumen, tanto espacial como energéticamente.

En la práctica, sin embargo, para las simulaciones presentadas en esta Tesis se ha elegido un criterio mucho más simplista, pero del que se ha comprobado que puede obtenerse una información fiable. Para ello se utiliza la autoenergía de valor más pequeño para cada electrodo de forma que represente fielmente las relaciones de curvas I - V simuladas. Más específicamente, se buscan autoenergías con las que la derivada $\partial I / \partial V$ no presente valores negativos, lo que sólo indicaría unas densidades de estados ficticias, por el hecho de tener una estructura electrónica muy exótica en alguno de los electrodos.

En estos casos, es de esperar que la punta sea más sensible a este

ensanchamiento que la muestra, ya que en general estará representada por muchos menos estados. Los valores que se obtienen empíricamente suelen ser razonables, de unos pocos meV para la muestra, en función principalmente de la distribución energética en torno al nivel de Fermi, y ajustando después el de la punta, hasta valores máximos de 1,25 eV, comparables en algunos casos con el ancho de las bandas d en metales como W o Pt [37].

Por último, para calcular numéricamente cada sumando en la integral de la ecuación (2.24), también se pueden utilizar las transformadas de Fourier rápidas, ya que se trata igualmente de convoluciones unidimensionales del tipo,

$$J_{ts}(V) = \int_{-\infty}^{+\infty} F_t(\varepsilon) F_s(\varepsilon + eV) d\varepsilon, \quad (2.26)$$

siendo F_j , según el caso, las propias Lorentzianas δ_{η_j} o el producto de ellas con la función de Fermi, y que dependen solamente de cantidades de la punta o de la muestra por separado. La expresión final es,

$$J_{ts}(V) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{F}_t^*(\omega) \tilde{F}_s(\omega) e^{i\omega eV} d\omega. \quad (2.27)$$

En este caso, sin embargo, la eficiencia de usar FFTs para su cálculo puede verse mermada por la necesidad de un muestreo muy fino en el eje de energías, de forma que se describan bien las picudas funciones Lorentzianas. Típicamente habrá que definir un equiespaciado entre -2 y $+2$ eV (referido al nivel de Fermi) y el ensanchamiento η puede ser del orden de 10 meV. Para ensanchamientos mayores habría que aumentar la ventana de la transformada de Fourier (pongamos hasta los 3 eV), para evitar solapar también con las funciones delta imagen.² Así pues, se necesitarían $6/0,01 = 600$ puntos para poder estar seguro de encontrar un valor de la delta que fuese distinto de cero. Si para representar fielmente la función se estipula un número mínimo de 10 puntos alrededor de ese valor no nulo, se necesitaría un muestreo final de unos 6.000 puntos para cada integral.

²En realidad, los valores de los extremos de la ventana de integración, para cada par de estados punta-muestra, en el caso de voltajes *bías* entre V_- y V_+ se pueden elegir como,

$$\varepsilon_{\min} = -V_+ - \max(\varepsilon^-), \quad \varepsilon_{\max} = -V_- + \max(\varepsilon^+), \quad \varepsilon^\pm = \varepsilon_j \pm \sqrt{\eta_j \left(\frac{1}{\pi\tau} - \eta_j \right)}, \quad (2.28)$$

donde τ representa un criterio de tolerancia para la solución.

Tabla 2.1: Valores para la de densidad de carga de referencia para las isosuperficies, ρ_0 (en electrones/Bohr³), en función del parámetro adimensional r_s .

r_s	ρ_0
5	$1,91 \times 10^{-3}$
6	$1,11 \times 10^{-3}$
7	$6,96 \times 10^{-4}$
8	$4,66 \times 10^{-4}$
9	$3,27 \times 10^{-4}$
10	$2,39 \times 10^{-4}$

Debido a que J_{ts} se evaluará en la práctica para solamente unas decenas de valores del voltaje *bias*, la integral también se puede realizar con suficiente precisión aplicando el desarrollo de Sommerfeld [38]. En el apéndice C se desarrolla esta expresión final.

2.9 Parámetros de simulación prácticos

El esquema presentado en la sección anterior involucra el uso de algunos parámetros que deben tomar valores dentro de unos rangos apropiados. Por ejemplo, las superficies matemáticas de integración, Σ , definidas por las ecuaciones (2.12) y (2.13), están controladas vía ρ_0 y ΔS .

Para tratar esto en la práctica, se ha definido la densidad de referencia, ρ_0 , de acuerdo al radio electrónico del modelo de electrones libres, $r_s = (3/4\pi\rho_0)^{1/3}$, eligiendo valores de $r_s \sim 8 - 10$ Bohr. En la tabla 2.1 se muestra su equivalencia con la densidad de carga. Estos valores cumplen bien, por lo general, la condición argumentada en la sección 2.5, relativa a la cercanía o lejanía de la isosuperficie con respecto a la superficie de cada electrodo. En las simulaciones realizadas se ha comprobado la dependencia de las imágenes obtenidas frente a variaciones en r_s en ese rango, encontrando que en la mayoría de los casos sólo existen diferencias mínimas. Sin embargo, pueden existir situaciones (por ejemplo, adsorbatos que modifican la función de trabajo localmente), donde la densidad de referencia

debería ser elegida dentro de una ventana de valores mucho más estrecha. El caso patológico encontrado para el PTCDA sobre Si(111)-(7×7), requiere de explicaciones adicionales que serán comentadas en la sección 5.6.

El valor del parámetro ΔS también se puede estimar asumiendo que la densidad electrónica en la dirección u (perpendicular a Σ) se comporta como,

$$\rho(u) \sim \exp(-2\kappa u), \quad \text{donde} \quad \kappa \simeq \sqrt{2m\phi}/\hbar, \quad (2.29)$$

entonces de la ecuación (2.12) se sigue que,

$$|\nabla S| = |\nabla \log(\rho/\rho_0)| = 2\kappa. \quad (2.30)$$

Se desea que la $\delta(S(\mathbf{r}))$ en la función de constricción $\mathbf{c}(\mathbf{r})$ [ver ecuación 2.13]), abarque al menos un punto de la retícula en la dirección u , para cada punto de la superficie. El espaciado entre puntos está definido por la energía de corte, E_{cut} , para las ondas planas representables, a través de, $\Delta u = a = \pi/k_{\text{máx}}$, con $k_{\text{máx}} = \sqrt{2mE_{\text{cut}}}/\hbar$. De este modo,

$$\Delta S = |\nabla S| \Delta u \simeq 2\kappa a = 2\pi \left(\frac{\phi}{E_{\text{cut}}} \right)^{1/2}. \quad (2.31)$$

Si se toma un ΔS mayor o del orden de esta cantidad, entonces siempre existirá al menos un punto de la malla accesible en aquella dirección perpendicular local.

Usando valores típicos de la función de trabajo ~ 5 eV, apenas se ha observado dependencia en los resultados de las simulaciones realizadas, escogiendo valores de ΔS hasta un 50 % superiores a la estimación. Se ha comprobado también, para la superficie Si(111)-(7×7) limpia, que variaciones en ϕ causan cambios en el valor absoluto de la corriente túnel total, pero las alturas relativas aparentes y las corrugaciones en la superficie prácticamente permanecen muy similares.

Los parámetros η_j en la presente implementación para el ensanchamiento de los estados de energía pueden ser más delicados de ajustar. Generalmente, la distribución en energías de una muestra representada como una rodaja de material se parecerá mucho más a un sistema semiinfinito que la estructura atómica de una punta descrita por unos pocos átomos. El criterio para la decisión de los η_j , establecido en la sección anterior, lleva inevitablemente a autoenergías elevadas

para la punta, $\sim 0,5\text{--}1,25$ eV, con motivo de suavizar apropiadamente la zona prohibida en energías HOMO–LUMO, presente en el agregado de átomos aislado. Los parámetros para la muestra se mantienen dentro de los pocos meV.

Finalmente, y ya que este método está principalmente diseñado para simulaciones utilizando bases localizadas, es importante valorar la importancia de las funciones de base. En casi todas las simulaciones presentadas a continuación se emplea sistemáticamente una base de tipo doble- ζ con orbital de polarización adicional (DZP). En algunas ocasiones también se han testado los resultados utilizando bases de menor tamaño, como una base simple- ζ (SZ).

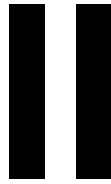
En general se ha encontrado que el número de las funciones de base y su extensión espacial no resulta crítica a la hora de comparar con algunas características experimentales. Las funciones de onda sólo necesitan ser precisas en las superficies Σ , que están relativamente cerca de los átomos. Por ejemplo, con una base para la punta constituida sólo por orbitales de tipo s deberían reproducirse los mismos resultados cualitativos que para la aproximación de Tersoff-Hamann, pero en nuestro caso, y debido a que las funciones de onda se propagan distancias realistas comparables con el experimento, es posible que también se obtengan comparaciones cuantitativas, como la corrugación u otras medidas topográficas. Esta observación abre la esperanza de que se pueda reducir la complejidad del problema, acelerando el cálculo y permitiendo simulaciones en tiempo real.

Bibliografía

- [1] J. TERSOFF y D. R. HAMANN, Theory and application for the scanning tunneling microscope, *Physical Review Letters* **50**, 1998–2001 (1983).
- [2] J. TERSOFF y D. R. HAMANN, Theory of the scanning tunneling microscope, *Physical Review B* **31**, 805–813 (1985).
- [3] D. LAWUNMI y M. C. PAYNE, Theoretical investigation of the scanning tunnelling microscope image of graphite, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2**, 3811–3821 (1990).
- [4] C. J. CHEN, *Physical Review Letters* **65**, 448 (1990).
- [5] J. TERSOFF y N. D. LANG, *Physical Review Letters* **65**, 1132 (1990).
- [6] M. TSUKADA, K. KOBAYASHI, y N. ISSHIKI, *Surface Science* **242**, 12 (1991).
- [7] J. M. BASS y C. C. MATTHAI, *Physical Review B* **50**, 11212 (1994).

- [8] W. A. HOFER y J. REDINGER, *Surface Science* **447**, 51 (2000).
- [9] I.-W. LYO y P. AVOURIS, Negative Differential Resistance on the Atomic Scale: Implications for Atomic Scale Devices, *Science* **245**, 1369–1371 (1989).
- [10] M. TSUKADA, K. KOBAYASHI, N. ISSHIKI, y H. KAGESHIMA, First-principles theory of scanning tunneling microscopy, *Surface Science Reports* **13**, 267–304 (1991).
- [11] J. A. STROSCIO, R. M. FEENSTRA, y A. P. FEIN, Local state density and long-range screening of adsorbed oxygen atoms on the GaAs(110) surface, *Physical Review Letters* **58**, 1668–1671 (1987).
- [12] T. E. FEUCHTWANG, *Physical Review B* **10**, 4121 (1974).
- [13] P. SAUTET y C. JOACHIM, *Chemical Physics Letters* **153**, 511 (1988).
- [14] C.ÑOGUERA, *Physical Review B* **42**, 1629 (1990).
- [15] G. DOYEN, D. DRAKOVA, y M. SCHEFFLER, *Physical Review B* **47**, 9778 (1993).
- [16] F. FLORES, P. L. DE ANDRES, F. J. GARCIA-VIDAL, L. JURCZYSZYN, N. MINGO, y R. PEREZ, *Progress in Surface Science* **48**, 27 (1995).
- [17] H.ÑESS y A. J. FISHER, *Physical Review B* **56**, 12469 (1997).
- [18] J. CERDÁ, M. A. VAN HOVE, P. SAUTET, y M. SALMERON, *Physical Review B* **56**, 15885 (1997).
- [19] M. BRANDBYGE, J.-L. MOZOS, P. ORDEJÓN, J. TAYLOR, y K. STOKBRO, *Physical Review B* **65**, 165401 (2002).
- [20] J. BARDEEN, *Physical Review Letters* **6**, 57 (1961).
- [21] E. MERZBACHER, *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, tercera edición, 1998.
- [22] W. HEISENBERG, Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantummechanik, *Zeitschrift für Physik* **38**, 411–426 (1926).
- [23] L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, tercera edición, 1977.
- [24] C. J. CHEN, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, volumen 4 de *Oxford Series in Optical and Imaging Sciences*, Oxford University Press, New York, 1993.
- [25] A. BARATOFF, Theory of scanning tunneling microscopy – Methods and approximations, *Physica (Amsterdam)* **127B**, 143–150 (1984).
- [26] M. S. CHUNG, T. E. FEUCHTWANG, y P. H. CUTLER, Spherical tip model in the theory of the scanning tunneling microscope, *Surface Science* **187**, 559–568 (1987).
- [27] C. J. CHEN, Theory of scanning tunneling spectroscopy, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **6**, 319–322 (1988).
- [28] C. J. CHEN, Origin of atomic resolution on metal surfaces in scanning tunneling microscopy, *Physical Review Letters* **65**, 448–451 (1990).
- [29] C. J. CHEN, Tunneling matrix elements in three-dimensional space: The derivative rule and the sum rule, *Physical Review B* **42**, 8841–8857 (1990).

- [30] W. SACKS y C.ÑOGUERA, General expression for the tunneling current in scanning tunneling microscopy, *Physical Review B* **43**, 11612–11622 (1991).
- [31] G. B. ARFKEN y H. J. WEBER, *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press, San Diego, California, cuarta edición, 1995.
- [32] W. H. PRESS, B. P. FLANNERY, S. A. TEUKOLSKY, y W. T. VETTERLING, *Numerical Recipes in FORTRAN: The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido, segunda edición, 1992.
- [33] I. S. GRADSHTEY y I. M. RYZHIK, *Table of Integrals, Series and Products*, Academic Press, 1980.
- [34] S. DATTA, Nanoscale device modeling: the Greens function method, **28**, 253–278 (2000).
- [35] S. DATTA, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido, primera edición, 1997.
- [36] E. LOUIS, J. A. VERGÉS, J. J. PALACIOS, A. J. PÉREZ-JIMÉNEZ, y E. SANFABIÁN, Implementing the Keldysh formalism into ab initio methods for the calculation of quantum transport: Application to metallic nanocontacts, *Physical Review B* **67**, 155321 (2003).
- [37] M. TSUKADA, K. KOBAYASHI, y N. ISSHIKI, Effect of tip atomic and electronic structure on scanning tunneling microscopy/spectroscopy, *Surface Science* **242**, 12–17 (1991).
- [38] N. W. ASHCROFT y N. D. MERMIN, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, 1976.



SIMULACIONES

INTRODUCCIÓN

En esta parte se presentan algunos resultados obtenidos mediante la aplicación intensiva del método de simulación desarrollado en el capítulo 2. Para la comparación con imágenes experimentales se estableció una estrecha colaboración con el grupo de Nuevas Microscopías del Departamento de Física de la Materia Condensada, a lo largo de todo el desarrollo de esta Tesis. De hecho, la gran motivación para los sistemas tratados consistió en poder disponer de medidas recientes, que en algunos casos eran de difícil interpretación directa, paralelamente con las simulaciones realizadas.

En los siguientes capítulos, con motivo de una comparación y de un mayor autocontenido de la memoria, se han incluido figuras que corresponden a experimentos llevados a cabo en ese laboratorio. En general los experimentos se realizan en condiciones de ultra-alto vacío [1,2] y a temperatura ambiente. Se suele utilizar una punta consistente en un hilo policristalino de tungsteno.

Capítulo 4

Las medidas experimentales mostradas en este capítulo fueron realizadas por Iván Brihuega y José M. Gómez-Rodríguez. Los detalles acerca de la preparación de las muestras y puntas, así como las condiciones experimentales concretas, pueden encontrarse descritos en las referencias [3] y [4].

Capítulo 5

Estos experimentos los llevaron a cabo Nicoleta Nicoara, Javier Méndez y José M. Gómez-Rodríguez.

Capítulo 6

Se muestran también datos experimentales obtenidos por Iván Brihuela y José M. Gómez-Rodríguez [3].

Bibliografía

- [1] J. I. PASCUAL, *Propiedades electrónicas de sistemas nanométricos*, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 1998.
- [2] O. CUSTANCE, *Estudio de procesos dinámicos a nivel atómico en los sistemas Pb/Si (111) y Sn/Si (111) mediante microscopía de efecto túnel de temperatura variable*, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2002.
- [3] I. BRIHUEGA, O. CUSTANCE, y J. M. GÓMEZ-RODRÍGUEZ, Surface diffusion of single vacancies on Ge(111)-c(2×8) studied by variable temperature scanning tunneling microscopy, *Physical Review B* **70**, 165410 (2004).
- [4] Ó. PAZ, I. BRIHUEGA, J. M. GÓMEZ-RODRÍGUEZ, y J. M. SOLER, Tip and Surface Determination from Experiments and Simulations of Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy, *Physical Review Letters* **94**, 056103 (2005).

PUNTAS MODELO

En el diseño de un microscopio de efecto túnel, la punta es indudablemente una pieza fundamental, pero a su vez también uno de los inconvenientes peor evitables. Los motivos para tal afirmación tienen que ver fundamentalmente con el efecto que su estructura atómica y electrónica tienen en las imágenes medidas.

Aunque idealmente se espera que una punta esté terminada por un sólo átomo, esta situación está lejos de poder ser siempre asegurada, ya que resulta imposible tener un perfecto control sobre su estructura atómica. Aún en el caso de una punta previamente bien caracterizada, los cambios estructurales pueden incluso suceder durante el propio barrido del microscopio. Un cambio dinámico o reorganización espontánea en los átomos de la punta lleva a menudo a perder repentinamente la resolución en la imagen. Esto es debido a la gran dependencia de la corriente túnel con la distancia punta-muestra, que hace que cualquier mínimo cambio en el ápice de la punta se vea reflejado sensiblemente en la imagen obtenida.

A su vez, otro factor determinante está directamente relacionado con la estructura electrónica de la punta, y muy especialmente con la composición química de sus átomos más externos. El hecho de que la corriente túnel venga dada como una convolución de la densidad de estados de punta y muestra, sumado a que esos últimos átomos determinan principalmente tanto la forma del decaimiento de la función de onda en el vacío como el valor de la función de trabajo de la punta, provoca que las imágenes obtenidas disten mucho entre sí para diferentes condiciones de la punta [1].

Con todo ello, la calidad de la punta limita en muchos casos la posibilidad de obtener efectivamente una resolución atómica, y hace de ella una variable incontrolada añadida a la interpretación de los datos experimentales.

3.1 Composición, preparación y simulación

En la literatura científica pueden encontrarse diversos materiales utilizados para la creación puntas de STM, así como distintas técnicas de preparación, que tienen como objetivo final el evitar la operación con una punta inadecuada o poco caracterizada. Estas puntas darían lugar a imágenes poco reproducibles y dudosamente interpretables. Uno de los casos más comunes ocurre con las denominadas puntas dobles, que suelen provocar efectos en las imágenes finales similares a los de un *desenfoque óptico*. Una *buena* punta podría definirse, sin ningún rigor, como aquella que produce imágenes de contraste bien definido y muy reproducibles.

Entre los elementos más utilizados para la construcción de puntas se encuentran el W, Ir, Pt, Co y Ni. Estos dos últimos poseen propiedades magnéticas que suelen emplearse para un análisis más exhaustivo de muestras con momentos magnéticos locales. A veces también se utilizan aleaciones, como por ejemplo en puntas de Pt/Ir. En los experimentos, por lo general, se usan hilos policristalinos de estas sustancias, que son tratados posteriormente de manera electroquímica. Durante este proceso los hilos se introducen en una base fuerte (las más comunes son el hidróxido de potasio, KOH, y el de sodio, NaOH), aplicando posteriormente una diferencia de potencial en la que el propio hilo actúa como electrodo. El voltaje aplicado suele estar en un rango de 1 a 10 V (manteniendo corrientes del orden de mA), y dejando el hilo sumergido por un tiempo de aproximadamente una hora, aunque este tipo de “recetas” de preparación suelen determinarse empíricamente.

Adicionalmente al afilado electroquímico, se suele realizar una posterior limpieza *in situ* utilizando métodos de emisión de campo, tanto aplicando voltajes elevados (~ 1 kV), como altas corrientes (~ 10 μ A), que aseguren una correcta recristalización en el extremo de la punta [2]. De esta forma es aceptable asumir que

las terminaciones en las puntas coincidirán con aquellos planos que presenten una mayor densidad atómica. El objetivo final de éstas y otras técnicas de tratamiento diferentes consiste en generar una punta estable que pueda terminar en un único átomo.

En las simulaciones teóricas, la práctica habitual es usar ciertas puntas *modelo*, que sean representativas de familias de puntas más específicas, para poder comparar directamente con los experimentos. Dentro de esta estrategia cabe destacar una evolución paulatina que abarca desde modelos muy simplistas [3, 4], hasta la inclusión de puntas realistas de manera íntegra en el cálculo del sistema total [5].

La modelización más sencilla, y a pesar de ello una de las más utilizadas hoy en día con resultados aceptables en muchas ocasiones, es la propuesta por Tersoff y Hamann [6]. En ella se asume una punta con una forma en principio arbitraria, pero se impone de manera rigurosa que disponga de una simetría local perfectamente esférica en torno a su ápice y que la densidad de estados en el rango importante para las imágenes de STM sea puramente constante. La punta así se parametriza mediante dos variables: un radio de curvatura definido para representar el último átomo de la punta y un valor para su densidad de estados en torno al nivel de Fermi. En otras parametrizaciones también se han considerado formas parabólicas y cónicas [4] como puntas modelo, entre los cuales puedan encontrarse las puntas más reales. Sin embargo, es obvio darse cuenta de que estas aproximaciones resultan muy crudas para analizar finamente la influencia de la punta en las imágenes. La dependencia a cuando se use una punta más realista puede ser muy fuerte.

Uno de los primeros trabajos que tratan estos aspectos es el de Tersoff y Lang [7]. En este artículo se analizan los resultados sobre grafito, una de las muestras estudiadas más comúnmente en los orígenes de la STM, con distintos tipos de puntas constituídas simplemente por átomos aislados (Na, Ca, C, Si y Mo). En esta primera aproximación ya se identifica una posible influencia de los orbitales de tipo *d* en la corriente, para el caso de Mo. La posibilidad de cambios sustanciales en la corriente túnel debidos a contribuciones relevantes de canales distintos al *s*, podría ser de ayuda para comprender ciertas discrepancias con algunos experimentos.

Un ejemplo patológico era la observación de corrugaciones gigantes en grafito,

que no eran reproducibles en las simulaciones. Lawunmi y Payne [8] estudian la contribución de orbitales distintos al s , en concreto los orbitales p_x y p_y . Sin embargo, este caso concreto tampoco parece explicarse de manera sencilla usando estos argumentos. Lawunmi y Payne notaron que, contrariamente a lo esperado, la contribución de estos orbitales tendía a disminuir la corrugación en simulaciones de grafito.

La contribución de cada canal de momento angular a la corriente fue posteriormente formalizada por Chen [9, 10], mediante la propuesta de una regla de derivadas y una regla de suma. En el peor de los casos para el éxito de las simulaciones, aquél en que todos los canales de momento angular jueguen un papel importante, se hará necesario la comparación con una punta modelo que refleje fielmente esa estructura electrónica compleja.

Existen efectos externos que también pueden influir en la punta y con ello en las imágenes medidas. Uno bastante relevante es el ocasionado por el campo eléctrico creado entre punta y muestra, debido al voltaje *bias* aplicado, y que suele afectar sobre todo en mayor manera a la estructura electrónica de la punta. Estos efectos son los que se conocen como efectos de *band bending*, y su influencia estará relacionada con la capacidad intrínseca que tenga la punta para apantallar el campo eléctrico externo. Es de esperar, por tanto, que puntas semiconductoras puedan verse más afectadas que una punta metálica. Heinze *et al.* [11] estudian los efectos que el campo eléctrico induce sobre la barrera de potencial. En la referencia [12] también puede consultarse una generalización del modelo de Tersoff-Hamann, que incluye ciertos efectos que el campo eléctrico produce, por ejemplo, en la corrugación.

En ciertos límites de operación, sobre todo a corrientes de túnel elevadas o distancias punta-muestra pequeñas, $\lesssim 4 \text{ \AA}$, pueden verse efectos más dramáticos relacionados ya con una interacción directa punta-muestra. La referencia [13] muestra como los efectos de interacción entre punta y muestra, para el caso de una muestra de grafito y una punta de aluminio, inducen cambios en la estructura electrónica que hacen que la corriente túnel se desvíe de una ley de proporcionalidad directa con la densidad local de estados. Estos efectos se acrecentan por debajo de los 2 \AA , donde se ha observado una interacción fuerte

mediada por adhesión metálica, tanto para el caso de una punta y muestra de iridio puro [14], como en puntas de W(111) sobre una superficie de oro [15]. La especificidad de la interacción, en función de las especies involucradas, puede ser sin embargo utilizada para la extracción selectiva de átomos en la superficie [16].

Una situación ideal en los cálculos sería aquella en que se dispusiera de una extensa base de datos de puntas (diferentes en composición, estructura, orientación...), y de un método lo suficientemente fiable (con los ingredientes fundamentales), para ser capaces de identificar unívocamente la punta característica presente en los experimentos. Aunque esta situación requeriría de un trabajo ímprobo, el método *SIESTMulator* propuesto en el capítulo 2 se encamina en esa dirección. A continuación se presentan las puntas utilizadas en las aplicaciones desarrolladas en esta Tesis.

3.2 Puntas de wolframio

El tungsteno (o wolframio) es un material que suele encontrarse en la naturaleza en forma de óxido o sales. Se caracteriza por ser un material muy duro y denso (con aplicaciones en la industria para la fabricación de herramientas), y con un elevado punto de fusión (3422°C, el más alto de los elementos químicos [17]), lo que hace que sea ampliamente utilizado en filamentos de lámparas incandescentes y resistencias eléctricas.

El W es un electrodo conductor utilizado masivamente como sonda de STM, ya que resulta fácilmente tratable electroquímicamente [18], llegando a conseguir puntas con formas muy afiladas (del orden de 0,025 mm de diámetro, ver la punta comercial en la figura 3.1). Estas puntas tienden a oxidarse muy lentamente en presencia de aire, haciendo que sean operativas dentro de las 10 horas después de su exposición. Pasado ese tiempo es necesario usar una punta nueva o seguir procedimientos para eliminar la fina capa de óxido formada [21].

En las simulaciones de imágenes de STM existe una amplia experiencia modelizando puntas de W como agregados de átomos de tungsteno, en configuraciones que resultan presumiblemente realistas. Las orientaciones que

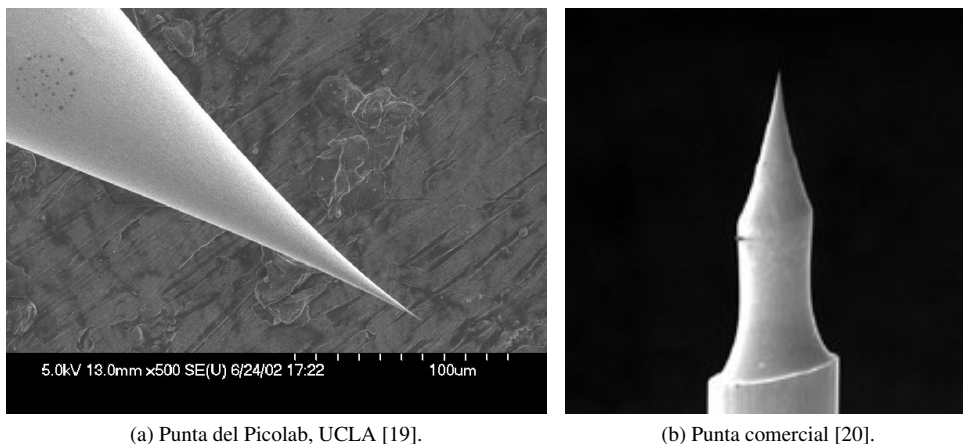


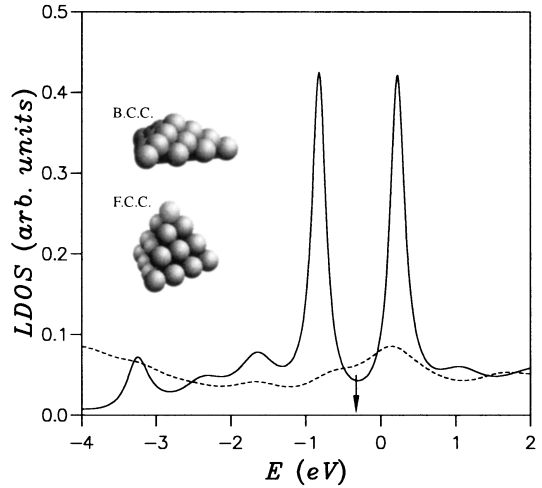
Figura 3.1: Imágenes de puntas de wolframio para su uso en microscopía de efecto túnel.

poseen planos atómicos de mayor densidad coinciden con puntas piramidales formadas en las direcciones cristalinas (110) y (111), aunque no es inusual encontrar también cálculos realizados para puntas W(100) [22, 23].

Una primera simulación usando DFT (en la aproximación LDA), que contempla diferentes configuraciones de átomos de W está presente en el trabajo de Tsukada *et al.* [24]. En este artículo se proponen tres modelos de puntas: la $W_{10}(111)$, que conforma una pirámide trigonal, y las pirámides de base romboédrica $W_{14}(110)$ y $W_{13}(110)$. La última de ellas consiste en la eliminación del átomo más externo en el modelo de 14 átomos, quedando el ápice formado por 4 átomos de wolframio. Bajo estas condiciones de puntas, Tsukada *et al.* acentúan la importancia que tienen los estados al nivel de Fermi, principalmente de tipo *d*, y responsables de más del 90 % de la corriente para bajos voltajes *bias*.

Sin embargo, esta imagen no parece estar del todo completa. En otros trabajos como el de Vázquez de Parga *et al.* [25], se estudian las diferencias en las medidas de espectroscopía túnel para puntas W(111) en configuraciones bcc y fcc (se reproducen parte de los resultados en la figura 3.2). En este caso puede verse que los resultados para fcc están fuertemente afectados con motivo de resonancias en la

Figura 3.2: Densidad de estados de tipo s calculada para el átomo del ápice de una punta W(111) fcc (línea continua) y bcc (línea de puntos). La flecha indica el nivel de Fermi. Reproducido de la referencia [25].



densidad de estados de tipo s , provenientes de la hibridización con las bandas d , y que contribuyen de una mayor manera a la corriente túnel. La densidad de estados para los dos tipos de punta es radicalmente diferente: para una punta bcc resulta una función suave, poco variable en un amplio rango de energías accesibles por el microscopio, mientras que la fcc muestra dos grandes picos en torno al nivel de Fermi. Esto muestra la gran interrelación que existe entre la estructura atómica y la electrónica.

En otras simulaciones se han considerado también puntas de tungsteno contaminadas, en la que se sustituye el átomo del ápice por una especie química generalmente presente en la muestra a analizar. En las referencias [22] y [26] se consideran puntas de cinco capas de W en la dirección (100). Sobre estas capas se forma la punta posicionando un único átomo de W, Pt, Co, y Ni, Re, Os, Ir, Au, respectivamente. De este tipo de contaminaciones también es de esperar desviaciones con respecto a la imagen sencilla propuesta por Tersoff-Hamann [6].

De la bibliografía consultada, a la hora de realizar simulaciones parecen existir evidencias de que las puntas W(100) dan resultados más alejados a los experimentos, mientras que no hay una determinación clara hacia una punta W(111) o W(110). En todo caso, esa elección estará últimamente condicionada a la situación experimental concreta y a la posterior comparación exitosa con las

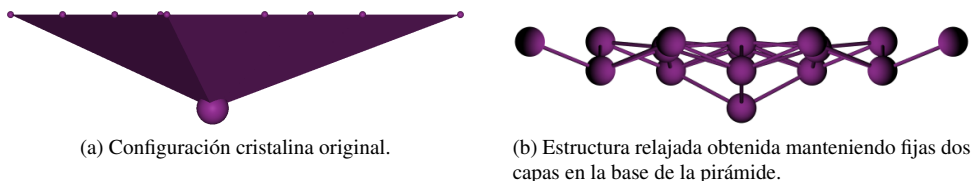


Figura 3.3: Punta formada a partir de 20 átomos de wolframio en coordinación bcc. El eje de la punta corresponde a la dirección (111) cristalina.

imágenes medidas. En los experimentos con los que se comparan las simulaciones realizadas en esta Tesis, se ha utilizado siempre una punta de tungsteno proveniente de un hilo policristalino. A continuación se presentan los modelos de puntas en nuestras simulaciones. En este caso, siguiendo los resultados de la referencia [25], hemos escogido pirámides bcc formadas en el eje (111).

W₂₀(111)

El menor de los agregados propuestos corresponde a una ampliación del propuesto por Tsukada *et al.* [24], y está formado por 20 átomos de tungsteno en estructura cristalina bcc que conforman una pirámide apuntando en la dirección (111) del cristal, ver figura 3.3. Durante la relajación se dejaron mover libremente los 4 últimos átomos de W, estando fijas en sus posiciones de volumen las dos primeras capas de metal. En la estructura relajada [figura 3.3(b)], estos átomos se mueven hacia posiciones más internas, dando como resultado una punta más redondeada y poco afilada. Este tipo de puntas, que experimentalmente tienden a dar una menor resolución en imágenes de topografía, también se han comprobado como más favorables a la hora de realizar medidas de espectroscopía túnel. La idea es que el ápice de una punta menos afilada también tendría que tener unos enlaces menos forzados y por ello una coordinación más similar la del metal en volumen. Debido a esto su densidad de estados estaría más “ensanchada” en energías, en contraste con una punta afilada que pueda presentar picos relacionados con una densidad de carga más confinada.

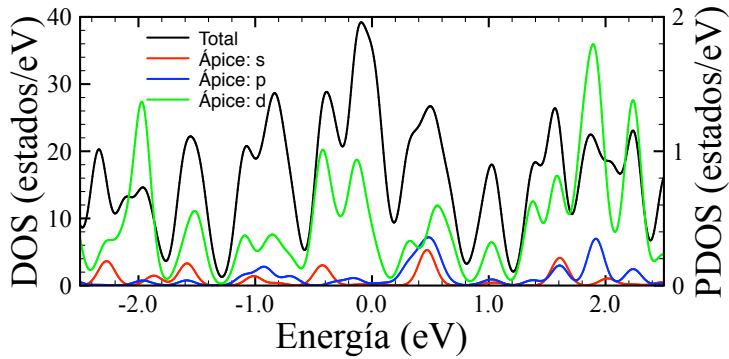


Figura 3.4: Densidades de estados total (DOS, línea negra) y proyectada (PDOS) sobre componentes s (línea roja), p (línea azul) y d (línea verde) del último átomo de la punta $W_{20}(111)$ [ver figura 3.3(b)]. Las energías están referidas a la energía de Fermi.

En la figura 3.4 se representa la densidad de estados del agregado W_{20} , junto con la contribución proveniente del último átomo. Esa contribución se discrimina por los diferentes canales de momento angular. A primera vista resulta plausible la importancia que tienen los orbitales de tipo d en torno al nivel de Fermi. Esta banda también es la predominante para energías por debajo de E_F y podría jugar un papel importante sobre todo en simulaciones de imágenes de estados vacíos.

Sin embargo, la densidad de estados dibujada en la figura 3.4 no es representativa de la utilizada en nuestras simulaciones. En las curvas se ha utilizado un ensanchamiento artificial, mediante lorentzianas para cada estado de energía, para poder representar una función continua. Aunque ese ensanchamiento se utiliza generalmente con efectos puramente visuales, en nuestro caso tiene una información adicional, y está relacionado con la autoenergía que cada estado sentiría con motivo de enlazarse el agregado a un metal semiinfinito.

En la figura 3.4 se utiliza un ensanchamiento $\eta_t = 0,1$ eV. En las simulaciones, por el contrario, estos ensanchamientos no son suficientes para evitar tener conductancias diferenciales negativas a partir de las curvas $I-V$, por lo que es necesario aumentarlo hasta valores ~ 1 eV. La figura 3.5 muestra la tendencia en el cambio de la DOS con el parámetro η_t . En estos casos la contribución de

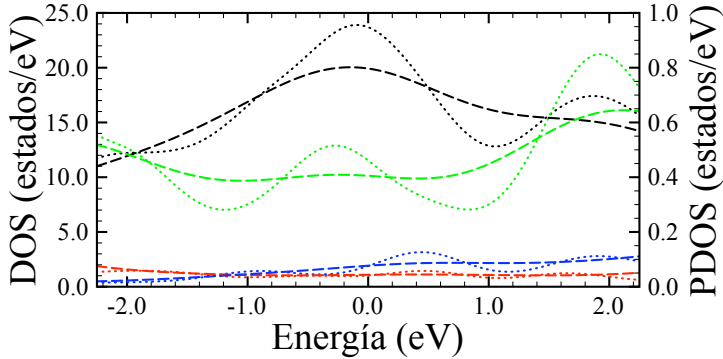


Figura 3.5: Igual que en la figura 3.4, para valores de $\eta_t=0,5$ (puntos) y $\eta_t=1,0$ eV (rayas).

los orbitales de tipo d del átomo ápice a la densidad de estados se mantiene prácticamente constante en torno al nivel de Fermi en un rango apropiado para el microscopio de efecto túnel.

$W_{35}(111)$ y $W_{64}(111)$

Un enfoque más físico para estudiar las limitaciones y efectos de tamaño finito de los agregados consistiría en ir aumentando su tamaño. El objetivo es tratar de encontrar una configuración adecuada, de tamaño mínimo para no encarecer los cálculos, y que represente fielmente a un electrodo semiinfinito. La siguiente ampliación al agregado W_{20} consiste en añadir una capa extra de metal en la base de la pirámide, formando la estructura representada en la figura 3.6(a). Otros autores [27] estiman sin embargo que la forma más correcta de hacer crecer la punta es en forma de doble pirámide [figura 3.6(b)]. De esta manera los átomos más internos estarían completamente rodeados por átomos vecinos en la estructura de volumen.

La figura 3.7 representa las densidades de estados para las puntas W_{35} y W_{64} utilizando en ambas un ensanchamiento de $\eta_t = 0,1$ eV. En este caso ese valor no es comparable al mismo representado para el agregado W_{20} , ya que el tamaño de

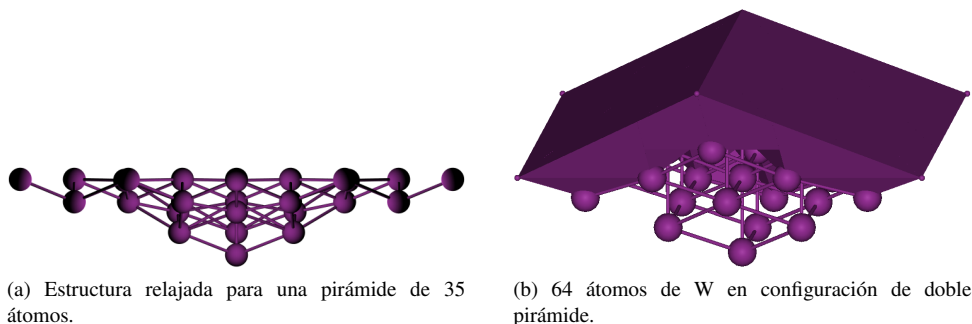


Figura 3.6: Puntas de tungsteno en estructura bcc(111). Se muestran las posiciones tras la relajación de los 10 átomos más externos en la pirámide inferior.

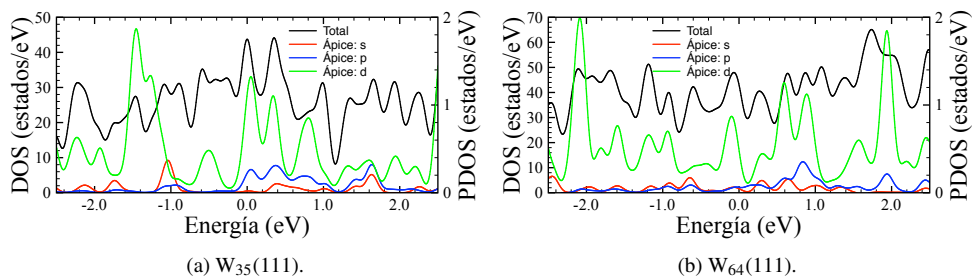


Figura 3.7: Densidades de estados total (DOS, línea negra) y proyectada (PDOS) sobre componentes s (línea roja), p (línea azul) y d (línea verde) del átomo extremo inferior para las puntas de la figura 3.6. Las energías están referidas a la energía de Fermi.

las distintas estructuras resulta muy diferente.

En todo caso, de los cálculos y simulaciones realizados posteriormente no se ha notado una gran diferencia con el uso de puntas mayores que la W_{20} , por lo que finalmente fue la estructura elegida como modelo para punta de wolframio.

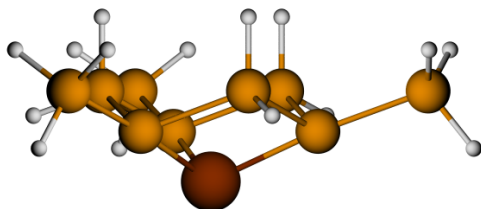


Figura 3.8: Punta constituída por una pirámide de 10 átomos de silicio saturada con hidrógenos en la base. Para una mayor claridad en ésta y todas las imágenes posteriores, el último átomo se ha aumentado y coloreado diferente.

3.3 Puntas de silicio y germanio

En las simulaciones con sustratos de semiconductores (como Si(111)-(7×7) y Ge(111)-c(2×8) en capítulos posteriores), sería plausible contemplar la posibilidad de que la punta estuviera contaminada durante los experimentos. La reactividad que presentan estas superficies hace suponer que cualquier mínimo contacto entre punta y muestra pueda llevar a la formación de un pequeño agregado de átomos en la punta, provenientes del sustrato. Debido a la diferente distribución espacial de la densidad de carga (enlaces colgantes muy direccionales), y también a un gran cambio en la densidad de estados de la punta, este tipo de consideraciones daría lugar a imágenes con características diferenciadas a las obtenidas con tungsteno puro.

En la literatura ya se han observado los efectos de puntas de W contaminadas con Si, por ejemplo en forma de dos tipos de siliciuros de wolframio diferente, WSi_2 y W_5Si_3 , para el caso de la Si(001)-(2×1) [28]. También, y aunque sea en el contexto de microscopía de fuerzas atómicas, se han propuesto puntas de pirámides formadas por átomos de silicio [29]. Al encontrarse estas puntas más estudiadas, se tomaron como ejemplo modelo en nuestras simulaciones.

Las puntas de la referencia [29] se proponen en el plano natural de corte del silicio, el (111). En ella se comparan tres puntas de diferentes tamaños, que van desde un átomo aislado hasta un agregado de $Si_{10}H_{15}$ (figura 3.8). Los átomos de hidrógeno actúan aquí como elementos saturadores, salvo el átomo del ápice que se deja sin saturar. Conforme la punta aumenta de tamaño, el último átomo en la punta refleja una densidad electrónica cada vez más cercana a una hibridización sp^3 (como en los átomos de volumen), con un enlace colgante apuntando hacia la superficie.

El caso de un átomo aislado no parece ser una buena aproximación, aunque sí resulta serlo una única pirámide de 4 átomos de silicio, con la que se consigue una descripción de la densidad de carga cercana al modelo $\text{Si}_{10}\text{H}_{15}$. Hay que tener en cuenta que estas propuestas fueron desarrolladas para el caso de Microscopía de Fuerzas Atómicas, (AFM, acrónimo del inglés *Atomic Force Microscopy*), donde la densidad de estados no juega un papel tan importante como en STM, al no haber directamente un voltaje *bias* entre punta y muestra.

$\text{Si}_{10}\text{H}_{15}$

Se ha realizado una relajación estructural de la punta, al igual que en el trabajo de Pérez *et al.* Junto a ella se ha estudiado además la densidad de estados y el tipo de funciones de onda del agregado $\text{Si}_{10}\text{H}_{15}$ (figura 3.8).

La figura 3.9 muestra un esquema de niveles para los orbitales moleculares en el rango aproximado de ± 3 eV en torno al nivel de Fermi. Las líneas horizontales representan niveles de energía para dos electrones, y junto a ellas están las imágenes de las correspondientes isosuperficies para los autoestados. Ya que SIESTA no hace un uso explícito de las simetrías estructurales del sistema, los orbitales moleculares degenerados son una mera combinación lineal de aquellos con buena simetría, de forma que en las imágenes representadas pueden dar la sensación de funciones no completamente simétricas. Los autovalores para los diferentes orbitales moleculares se resumen en la tabla 3.1. Es reseñable destacar de la figura 3.9 la diferencia en la distribución de carga con respecto a una punta de tungsteno. En concreto, la distribución espacial de electrones para el HOMO y el LUMO, que influirán de mayor modo en las imágenes túnel. La punta de W también dispone de gran peso sobre orbitales direccionales, como son los *d*, pero su distribución energética es muy distinta al caso del silicio.

Esto último se ve mucho más claramente en una gráfica de la densidad de estados, dibujada en la figura 3.10. En ella se vuelven a representar los valores de los estados ensanchados artificialmente con $\eta_i = 0,1; 0,5; 1,0$ eV, en comparación con las gráficas 3.4 y 3.5 para la punta de tungsteno. En el caso de la punta de silicio la densidad de estados proyectada sobre el átomo ápice tiene una mayor

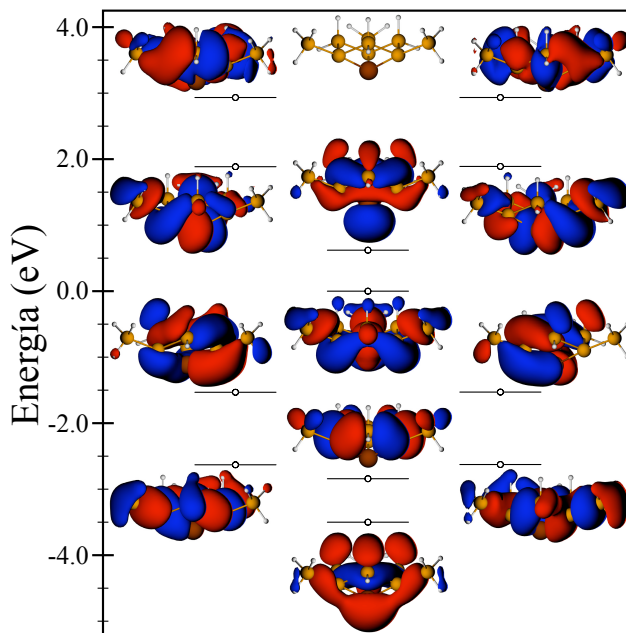


Figura 3.9: Esquema de orbitales moleculares calculados para la punta $\text{Si}_{10}\text{H}_{15}$. Se representan las isosuperficies de las funciones de onda, en las cercanías de cada nivel de energía, y para valores de $\pm 10^{-3} \text{ Bohr}^{-3/2}$ (en rojo/azul). La imagen de esferas unidas esquematiza la posición de la punta en todas las representaciones. Las energías están referidas a la energía de Fermi.

contribución proveniente de los orbitales de tipo p . Incluso para ensanchamientos razonablemente grandes, como del orden de 1 eV o más, la densidad de estados se aleja de la casi constante observada en W para los orbitales de tipo d , notándose más ese aspecto para los estados vacíos. Esto sin duda puede tener un efecto más que notable en las simulaciones.

Un efecto comentado en la introducción de este capítulo, era el producido por el campo eléctrico en la punta. En el caso de la punta de silicio se ha intentado valorar la importancia de incluir correcciones energéticas a su estructura electrónica, al relajar la punta bajo campos eléctricos del orden o superiores a los encontrados en

el microscopio de efecto túnel. Si se considera que en una distancia punta-muestra típica de 7 Å caen alrededor de unos 2 V, que suelen ser los voltajes *bias* utilizados en los experimentos, se puede esperar campos eléctricos de unos 0,3 V/Å. En la figura 3.11 se presentan las variaciones que sufren los autoestados para varias intensidades de campo. Como se aprecia a simple vista, la dependencia es mínima. Los orbitales moleculares más modificados están claramente fuera del rango de los ± 2 voltios y aún así los cambios son prácticamente irrelevantes para condiciones de campos eléctricos muy superiores a los presentes en los experimentos. Esto nos indica que la punta de material semiconductor actúa casi como un metal en este caso, apantallando casi perfectamente la polarización de carga que produce el campo eléctrico.

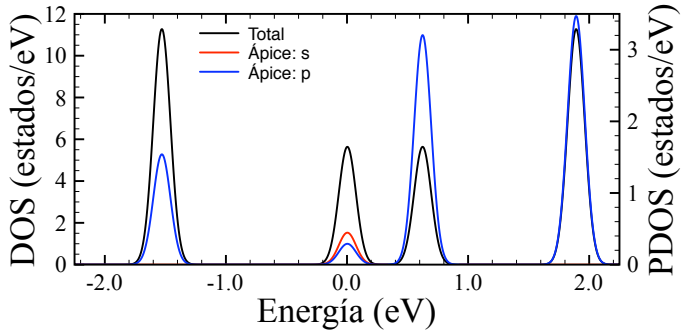
Si₂₆H₃₁

En la referencia [29] se considera la convergencia con respecto a la forma espacial de la densidad de carga, pero no así para la densidad de estados propiamente dicha. Para de nuevo estudiar los efectos de tamaño finito se ha considerado la estructura Si₂₆H₃₁, donde se añade una capa extra (fija a sus posiciones de volumen) con respecto a la mostrada en la figura 3.8.

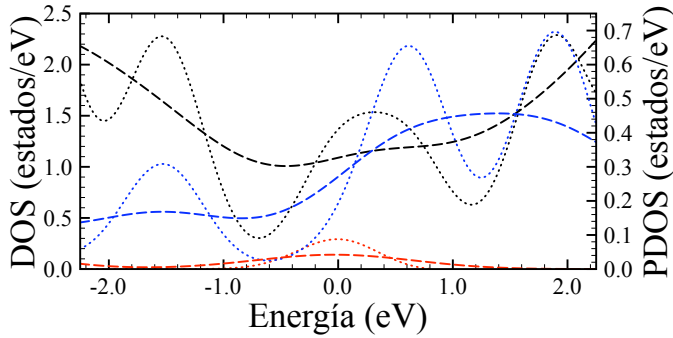
Las densidades de estados aparecen en la figura 3.12. Aquí puede verse como

Tabla 3.1: Notación y energías de los autoestados representados en la figura 3.9.

Orbital Molecular	Degeneración	Energía – E_F (eV)
LUMO+2	2	2,93
LUMO+1	2	1,89
LUMO	1	0,62
HOMO	1	0,00
HOMO-1	2	–1,53
HOMO-2	2	–2,63
HOMO-3	1	–2,84
HOMO-4	1	–3,50



(a) $\eta_t = 0,1$ eV.



(b) $\eta_t = 0,5$ eV (puntos) y $\eta_t = 1,0$ eV (rayas).

Figura 3.10: Densidades de estados total (DOS) (en negro) y proyectada (PDOS) sobre componentes s (rojo) y p (azul) del átomo ápice de la punta $\text{Si}_{10}\text{H}_{15}$, para distintos ensanchamientos η_t . Las energías están referidas a la energía de Fermi.

un ensanchamiento de 1 eV suaviza exageradamente la curva de PDOS sobre el canal de momento angular p del último átomo. De todas maneras la tendencia es la misma observada para el caso del modelo de menor tamaño, siendo predominante el orbital de tipo p que apunta en la dirección (111) y notándose una función de tipo creciente desde estados ocupados hasta energías por encima del nivel de Fermi en el rango de operación del STM.

Nuevamente, de las simulaciones realizadas para diferentes sustratos se concluye que el modelo de punta con 10 átomos de silicio es suficiente para

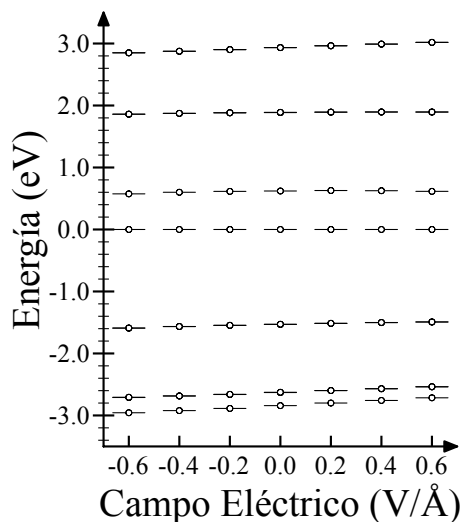
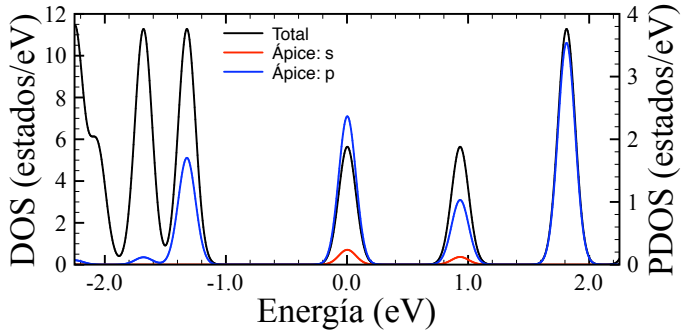


Figura 3.11: Efecto del campo eléctrico en la estructura electrónica de la punta. El cero de energías es el nivel de Fermi.

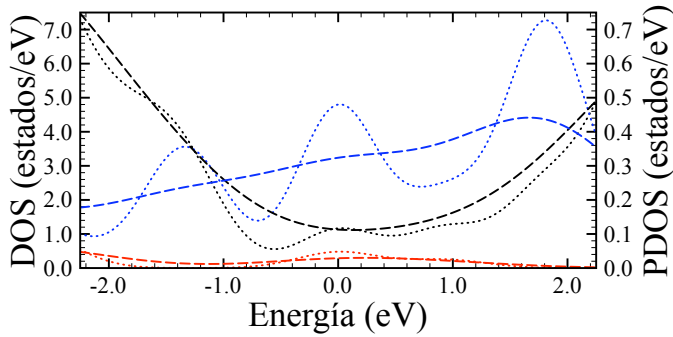
capturar todos los efectos debidos a cambios en la densidad de estados, por lo que no existe razón aparente para utilizar una configuración con mayor número de átomos, que para nuestros propósitos encarecería el cálculo de manera innecesaria. Así pues en la mayoría de las ocasiones se ha utilizado una punta $\text{Si}_{10}\text{H}_{15}$.

$\text{Ge}_{10}\text{H}_{15}$ y $\text{Ge}_{26}\text{H}_{31}$

El caso de puntas de tungsteno contaminadas con germanio se encuentra menos presente en artículos científicos. Existe alguna referencia que hace relación a la creación de agregados de este material inducidos por puntas de W en la superficie de Ge(100) [30]. Nuestras simulaciones utilizando germanio están basadas en la superficie Ge(111)- $c(2 \times 8)$. Debido a la gran similitud química entre silicio y germanio se decidió utilizar puntas de Ge equivalentes a las testadas con silicio. La configuración es pues idéntica a la figura 3.8, pero sustituyendo ambos elementos. El último átomo de germanio en la punta también se deja sin saturar por hidrógenos.



(a) $\eta_t = 0,1$ eV.



(b) $\eta_t = 0,5$ eV (puntos) y $\eta_t = 1,0$ eV (rayas).

Figura 3.12: Densidades de estados total (DOS) (en negro) y proyectada (PDOS) sobre componentes s (rojo) y p (azul) del átomo ápice de la punta $\text{Si}_{26}\text{H}_{31}$, para distintos ensanchamientos η_t . Las energías están referidas a la energía de Fermi.

Detalles de los cálculos

La estructura electrónica de todas las puntas se ha calculado usando el programa SIESTA, bajo la aproximación LDA. Se usan pseudopotenciales de Troullier-Martins [31] y un tamaño de la base para tratar los electrones de valencia de doble- ζ más un orbital de polarización, en todos los casos. Para el Si se utilizó una base de orbitales optimizada para el silicio volumen, equivalente a una presión ficticia de 0,6 GPa bajo el esquema propuesto en [32]. Las puntas se dejaron relajar en una

celda unidad lo suficientemente grande para evitar la interacción con sus imágenes periódicas y hasta cumplir un criterio de convergencia en fuerzas por debajo de 0,02 eV/Å. Se han utilizado valores de 100 Ry, o superiores, para el cálculo de integrales proyectadas sobre la malla en espacio real. La densidad de estados proyectada sobre ciertos átomos y componentes de momento angular se calcula como se indica en el apéndice D.

Bibliografía

- [1] R. M. TROMP, E. J. VAN LOENEN, J. E. DEMUTH, y N. D. LANG, Tip electronic structure in scanning tunneling microscopy, *Physical Review B* **37**, 9042–9045 (1988).
- [2] R. M. FEENSTRA, J. A. STROSCIO, y A. P. FEIN, Tunneling spectroscopy of the Si(111)2×1 surface, *Surface Science* **181**, 295–306 (1987).
- [3] J. TERSOFF y D. R. HAMANN, Theory and application for the scanning tunneling microscope, *Physical Review Letters* **50**, 1998–2001 (1983).
- [4] C. J. CHEN, Attractive interatomic force as a tunnelling phenomenon, *Journal of Physics: Condensed Matter* **3**, 1227–1245 (1991).
- [5] J. CERDÁ, A. YOON, M. A. VAN HOVE, P. SAUTET, M. SALMERON, y G. A. SOMORJAI, Efficient method for the simulation of STM images. II. Application to clean Rh(111) and Rh(111)+c(4×2)-2S, *Physical Review B* **56**, 15900–15918 (1997).
- [6] J. TERSOFF y D. R. HAMANN, Theory of the scanning tunneling microscope, *Physical Review B* **31**, 805–813 (1985).
- [7] J. TERSOFF y N. D. LANG, Tip-dependent corrugation of graphite in scanning tunneling microscopy, *Physical Review Letters* **65**, 1132–1135 (1990).
- [8] D. LAWUNMI y M. C. PAYNE, Theoretical investigation of the scanning tunnelling microscope image of graphite, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2**, 3811–3821 (1990).
- [9] C. J. CHEN, Tunneling matrix elements in three-dimensional space: The derivative rule and the sum rule, *Physical Review B* **42**, 8841–8857 (1990).
- [10] C. J. CHEN, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, volumen 4 de *Oxford Series in Optical and Imaging Sciences*, Oxford University Press, New York, 1993.
- [11] S. HEINZE, X. NIE, S. BLÜGEL, y M. WEINERT, Electric-field-induced changes in scanning tunneling microscopy images of metal surfaces, *Chemical Physics Letters* **315**, 167–172 (1999).
- [12] K. STOKBRO, U. QUADE, y F. GREY, Electric field effects in scanning tunneling microscope imaging, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **66**, S907–S910 (1998).
- [13] S. CIRACI, A. BARATOFF, y I. P. BATRA, Tip-sample interaction effects in scanning-tunneling and atomic-force microscopy, *Physical Review B* **41**, 2763–2775 (1990).

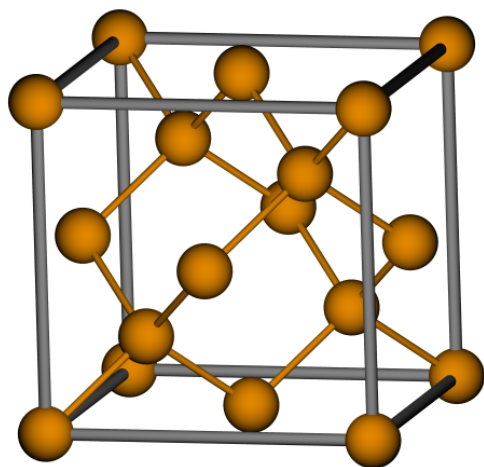
- [14] U. DÜRIG, O. ZÜGER, y D. W. POHL, Observation of metallic adhesion using the scanning tunneling microscope, *Physical Review Letters* **65**, 349–352 (1990).
- [15] G. CROSS, A. SCHIRMEISEN, A. STALDER, P. GRÜTTER, M. TSCHUDY, y U. DÜRIG, Adhesion interaction between atomically defined tip and sample, *Physical Review Letters* **80**, 4685–4688 (1998).
- [16] K. HIROSE y M. TSUKADA, First-principles theory of atom extraction by scanning tunneling microscopy, *Physical Review Letters* **73**, 150–153 (1994).
- [17] Sitio web, <http://www.webelements.com/>.
- [18] S. KERFRIDEN, A. H. NAHLE, S. A. CAMPBELL, F. C. WALSH, y J. R. SMITH, The electrochemical etching of tungsten STM tips, *Electrochimica Acta* **43**, 1939–1944 (1998).
- [19] Sitio web, Keith O'Doherty, PicoLab, Departament of Chemistry & Biochemistry, <http://www.chem.ucla.edu/~kodohert/id28.htm>.
- [20] Sitio web, Veeco Probes, <http://www.veecoprobes.com/>.
- [21] L. A. HOCKETT y S. E. CREAGER, A convenient method for removing surface oxides from tungsten STM tips, *Review of Scientific Instruments* **64**, 263–264 (1993).
- [22] F. MÁCA, W. A. HOFER, y J. REDINGER, Ab initio simulations and STM-images for Co/Pt(110) surfaces, *Surface Science* **482-485**, 844–849 (2001).
- [23] W. A. HOFER, J. REDINGER, A. BIEDERMANN, y P. VARGA, Quenching surface states with the tip: STM scans on Fe(100), *Surface Science* **482-485**, 1113–1118 (2001).
- [24] M. TSUKADA, K. KOBAYASHI, y N. ISSHIKI, Effect of tip atomic and electronic structure on scanning tunneling microscopy/spectroscopy, *Surface Science* **242**, 12–17 (1991).
- [25] A. L. V. DE PARGA, O. S. HERNÁN, R. MIRANDA, A. L. YEYATI, N. MINGO, A. MARTÍN-RODERO, y F. FLORES, Electron resonances in sharp tips and their role in tunneling spectroscopy, *Physical Review Letters* **80**, 357–360 (1998).
- [26] W. A. HOFER, J. REDINGER, y P. VARGA, Modeling STM tips by single absorbed atoms on W(100) films: 5d transition metal atoms, *Solid State Communications* **113**, 245–250 (2000).
- [27] W. A. HOFER, A. J. FISHER, G. P. LOPINSKI, y R. A. WOLKOW, Adsorption of benzene on Si(100)-(2×1): Adsorption energies and STM image analysis by ab initio methods, *Physical Review B* **63**, 085314 (2001).
- [28] T. SHIMIZU, J.-T. KIM, y H. TOKUMOTO, Tungsten silicide formation on an STM tip during atom manipulation, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **66**, 771–775 (1998).
- [29] R. PÉREZ, I. ŠTICH, M. C. PAYNE, y K. TERAKURA, Surface-tip interactions in noncontact atomic-force microscopy on reactive surfaces: Si(111), *Physical Review B* **58**, 10835–10849 (1998).
- [30] H. J. W. ZANDVLIET, W. WULFHEKEL, B. L. M. HENDRIKSEN, B. J. HATTINK, y B. POELSEMA, STM tip-induced creation and annihilation of small Ge clusters and missing dimer vacancies on Ge(001), *Physical Review B* **57**, 1356–1358 (1998).
- [31] N. TROULLIER y J. L. MARTINS, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Physical Review B* **43**, 1993–2006 (1991).
- [32] E. ANGLADA, J. M. SOLER, J. JUNQUERA, y E. ARTACHO, Systematic generation of finite-range atomic basis sets for linear-scaling calculations, *Physical Review B* **66**, 205101 (2002).

LAS SUPERFICIES Si(111)-(7×7) Y Ge(111)-c(2×8)

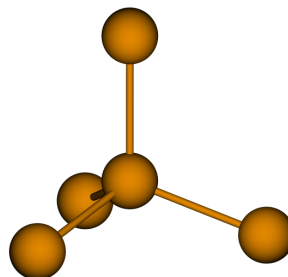
El silicio y el germanio son los únicos semimetales (también denominados metaloides) del grupo IV de la tabla periódica. El gran impacto de la industria tecnológica basada en estos semiconductores ha promovido un interés enorme en diversos ámbitos de la física, pero desde hace unas décadas y de manera muy especial en física de superficies. No en vano, la progresiva miniaturización de los chips ha ido inevitablemente dando más relevancia a los procesos superficiales, en la medida en que las propiedades del material ya no queden completamente determinadas por su reducida estructura de volumen, pero también con motivo de un mayor control en la fabricación de transistores.

Con vistas a futuro, la específica estructura superficial también resulta interesante en sí misma. Un claro ejemplo lo constituye la superficie Si(100), la más ampliamente utilizada en la tecnología de semiconductores. Su disposición atómica, formada por filas de dímeros en dos estados (orientaciones) naturales diferentes, ya ha sido propuesta como un posible dispositivo de memoria en el límite del último y más pequeño tamaño concebible [1, 2]. Una técnica que resulta ideal para investigar y comprender este tipo de superficies es el STM. Por ello, desde sus orígenes ya es posible encontrar numerosa bibliografía acerca de sistemas como Si(100) [3–5], Si(111) [6–8] o Ge(111) [9–11].

Tanto el Si como el Ge cuentan con cuatro electrones en su última capa electrónica (uno ocupando el orbital s , el resto los p_x , p_y y p_z). En el sólido,



(a) Estructura de volumen del diamante. Un corte limpio en la dirección $\langle 111 \rangle$ genera una superficie formando una red triangular.



(b) Tetraedro regular formado por 4 átomos apuntando en la dirección $\langle 111 \rangle$.

Figura 4.1: Representaciones de esferas unidas por barras para el cristal de diamante y los enlaces de un átomo con sus vecinos.

estos estados se hibridizan dando lugar a 4 orbitales del tipo sp^3 , formando enlaces covalentes muy direccionales en la estructura cristalina del diamante [ver figura 4.1(a)], en la que cada átomo se encuentra enlazado con 4 átomos vecinos, formando un tetraedro regular [figura 4.1(b)]. El corte de estos enlaces en cualquier dirección del cristal daría lugar a una superficie con enlaces expuestos, denominados enlaces colgantes, y por lo tanto muy reactiva. De la figura 4.1 es posible observar que el plano de corte natural para esta estructura es en la dirección $\langle 111 \rangle$, dado que es la única en la que sólo se rompe un enlace por tetraedro. La apariencia final de esta superficie la constituyen átomos en un plano formando una red triangular.

Ya que cada enlace colgante se encuentra a medio llenar, la superficie debería idealmente comportarse como un sistema metálico. Sin embargo, el gran número de enlaces sin saturar presentes hace que la superficie sea muy inestable, reconstruyéndose incluso a temperatura ambiente y perdiendo esa

simetría triangular. Tal estructura hexagonal sólo sería observable si, previamente a que suceda la reconstrucción, se lograra pasivar la superficie. Un ejemplo es el caso de hidrógeno depositado sobre Si(111) [5, 12, 13].

Con mucha anterioridad al nacimiento del STM, las reconstrucciones esperables en la dirección $\langle 111 \rangle$ de estos elementos isovalentes fueron objeto de mucho debate. Desde 1959 existen observaciones mediante técnicas de difracción de electrones lentos (LEED) [14] que presentan patrones de orden semientero en las superficies (100), (110) y (111), tanto de Si como Ge, atribuibles a reconstrucciones del tipo 2×1 . En el estudio de Schlier y Farnsworth [14], se ponía también de manifiesto una estructura abierta más compleja para el caso de Si(111), compatible con una celda unidad constituida por 49 átomos de silicio y perteneciente al grupo de simetría espacial $p6mm$. No obstante, de los experimentos no era posible obtener un ordenamiento detallado de esos átomos en espacio real, lo que dio lugar a la posterior aparición de diversos modelos estructurales basados en vacantes [15] o ad-átomos [6, 16], modelos que describían una superficie rizada [17, 18] o inclinada [19], junto con esquemas de agregados de átomos piramidales [20, 21], entre otras propuestas que en muchos casos no mostraban completas evidencias experimentales, de manera que hicieran decantarse por una definitiva.

Uno de los primeros modelos prácticos acerca de la reconstrucción 2×1 de estos materiales es el propuesto por Pandey [22]. En esta visión más sencilla, ciertos átomos pertenecientes a la segunda capa superficial emergen hacia la superficie para recombinarse con átomos de la primera capa, formando así cadenas en configuración de zig-zag, separadas entre sí el doble del parámetro de red superficial. El proceso viene acompañado de una transferencia de carga entre los dos tipos de átomos diferenciados, que abriría un *gap* en la estructura electrónica de unos 0,5 eV [23], ya que a lo largo de cada cadena se encontrarían alternativamente enlaces colgantes de tipo π llenos (formando una banda de conducción) y vacíos (banda de valencia) [24]. La superficie así reconstruida pasaría a ser semiconductora.

Con la ayuda del STM, se ha confirmado que tras un corte limpio, estas superficies de Si(111) y Ge(111) se reconstruyen inmediatamente formando la estructura 2×1 de Pandey. La simetría triangular original de los planos de volumen

se reduce localmente, por tanto ahora cabe esperar tres orientaciones equivalentes en las imágenes de la Si(111)-(2×1). Las primeras observaciones experimentales mediante microscopía de efecto túnel fueron realizadas independientemente por el grupo formado por Tromp, Hamers y Demuth [3, 25], y el de Feenstra, Stroscio y Fein [10, 26, 27]. En imágenes de gran escala, es común observar cómo las diferentes orientaciones de las cadenas respecto a la capa inferior de volumen del sustrato forman un mosaico.

4.1 Si(111)-(7×7)

Cuando una muestra de silicio superficial en la dirección $\langle 111 \rangle$ se calienta en condiciones de ultra alto vacío a una temperatura por encima de unos $\sim 800^\circ\text{C}$, la fase metaestable 2×1 se vuelve a reconstruir para dar lugar a una fase estable. Esta nueva reconstrucción es precisamente la fase compleja observada en los pioneros experimentos de LEED [14] y durante mucho tiempo provocó grandes dilemas con respecto a su estructura en espacio real. Es muy común recordar el debut del STM ligado a esta superficie, ya que fue esta técnica la que resolvió de manera taxativa la larga controversia existente hasta la fecha [6]. Esto fue en gran parte posible debido a las peculiaridades concretas que presenta este sistema.

En las primeras imágenes de STM de esta nueva reconstrucción se podían observar claramente 12 ad-átomos sobresalientes, junto con una gran depresión en la celda unidad superficial, en contra de todos los modelos propuestos anteriormente. A raíz de esto, Binnig *et al.* [6] propusieron un primer modelo consistente en 12 ad-átomos para una reconstrucción del tipo Si(111)-(7×7), formada por dos semiceldas triangulares inequivalentes, relajadas inhomogéneamente en la dirección perpendicular. De esta forma se enfatizaba la ausencia de la simetría hexagonal en la superficie, la simetría real debía corresponder al grupo espacial $p3m1$, en lugar de al $p6mm$ obtenido por LEED. McRae *et al.* [28] ya habían sugerido la existencia de un defecto de apilamiento (o *stacking fault*, del inglés), que causaría esa asimetría, y que también fue confirmado experimentalmente [29].

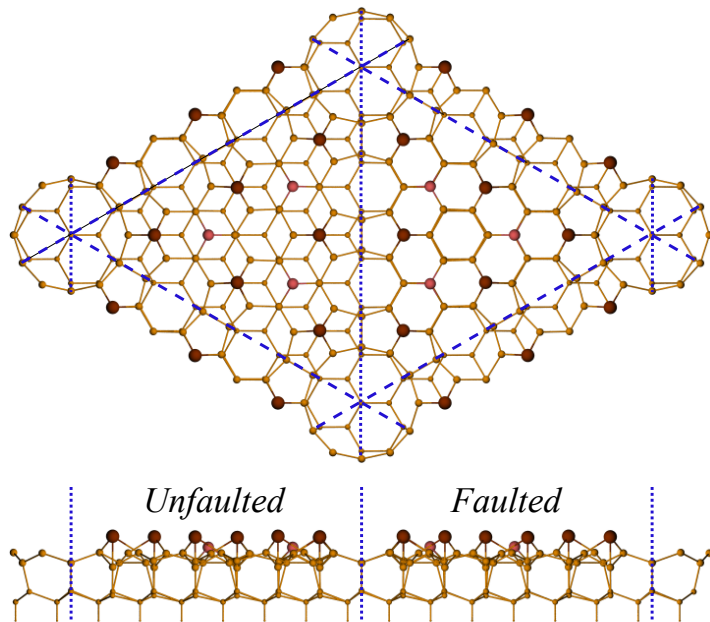


Figura 4.2: Celda unidad del modelo DAS para la reconstrucción 7×7 de la superficie de silicio (línea de rayas). La longitud de cada lado es 26,63 Å [31]. La imagen destaca los ad-átomos (en color marrón) y rest-átomos (rosa), y 9 dímeros por celda (3 a lo largo de cada línea). La posición de *corner hole* coincide con los vértices en la celda unidad. Se distinguen las dos semiceldas triangulares internas, separadas por la línea de puntos, denominadas *unfaulted* (izquierda) y *faulted* (derecha) respectivamente.

Sin embargo, los detalles completos sobre la reconstrucción fueron publicados finalmente por Takayanagi *et al.* [30]. El modelo propuesto, consistente con todos los resultados disponibles de diferentes técnicas superficiales, es el generalmente conocido como DAS, porque involucra en la celda unidad la presencia de 9 dímeros de silicio (D), 12 ad-átomos (A) y una capa con un *stacking fault* (S). En la figura 4.2 se puede ver una representación de las posiciones atómicas en el modelo, en la que aparecen de manera natural dos semiceldas triangulares inequivalentes, debido al *stacking fault*. Cada una de ellas contiene 6 ad-átomos y 3 rest-átomos, y comparten los dímeros de silicio a lo largo de sus fronteras. Este modelo es además

el que menor número de enlaces colgantes posee: 12 en los ad-átomos, 6 en los rest-átomos y 1 en las esquinas de la celda unidad (posición denominada *corner hole* observada también por Binnig *et al.* [6]), que suman un total de 19 por celda unidad. Su construcción, sin embargo, no resulta *a priori* nada trivial, ya que existe un delicado balance entre la disposición de una baja densidad de enlaces colgantes y las grandes distorsiones angulares que sufren ciertos átomos.

Aunque un barrido con el STM debería ser muy sensible a todos los enlaces colgantes de la superficie, la razón por la que Binnig *et al.* no resolvieron los rest-átomos con claridad tiene que ver con la resolución lateral alcanzada en los primeros microscopios. Las distancias experimentales de aproximadamente 7,7 Å entre ad-átomos sí eran accesibles, pero no así las de ~3,8 Å entre rest-átomos. Además, debido a la complejidad de la reconstrucción, cada tipo de enlace colgante poseerá una carga diferente, lo que también dará lugar a diferentes bandas de energía. De esta forma, a diferentes voltajes punta-muestra es posible obtener imágenes túnel muy diferentes entre sí, donde se proyecten los diferentes estados de la superficie. Un voltaje inadecuado puede dar lugar a la no observación en absoluto de ninguna traza de rest-átomos.

Las primeras medidas completas con STM de la reconstrucción 7×7 las realizaron Hamers *et al.* [4, 8], probando así cómo el STM era perfectamente capaz de describir sus estados localizados individuales, tanto su densidad espacial como su distribución energética. Esta gran riqueza de imágenes topográficas y espectroscópicas de STM, sumado a la gran reproducibilidad experimental que presenta, han convertido a la superficie Si(111)-(7×7) en un paradigma de superficie semiconductor a estudiar.

El mayor reto técnico para calcular la estructura electrónica de esta superficie estriba en tratar con una geometría compleja que además contiene cientos de átomos en su celda unidad. Por esta razón, antes de los años 90 sólo es posible encontrar trabajos en base a argumentos cualitativos [32], cálculos semiempíricos de tipo *tight binding* [33] (para una supercelda con hasta 200 átomos de silicio) o cálculos *ab initio* para una reconstrucción reducida 3×3 [34] (en este caso para germanio), mucho menos estable que la 7×7 real para silicio [35].

Los primeros cálculos en la aproximación LDA para la 7×7 sufrían además

de altas limitaciones en su calidad [36], debido al uso de un *cutoff* en energía para la base de ondas planas demasiado bajo como para obtener energías de superficie fiables. Para conseguir resultados más realistas fue necesario un uso exclusivo de la computación en paralelo [35, 37]. Estos cálculos proporcionaban geometrías relajadas y un valor cuantitativo para la diferencia de energía entre las reconstrucciones 7×7 y 2×1 (~60 meV/1×1 [37] en comparación con los ~40 meV/1×1 en *tight binding* [33]), junto con las primeras simulaciones STM [37] en la aproximación de Tersoff-Hamann [38], que comparaban cualitativamente bien con los experimentos. Posteriormente, este sistema ha seguido estudiándose en detalle en numerosos artículos [39–41].

Simulación de topografías

Para el objetivo fundamental de esta Tesis, la superficie Si(111)-(7×7) representa el candidato ideal para el chequeo del método propuesto para la simulación de imágenes STM. En esta primera aplicación se comprobará su eficiencia y fiabilidad, contrastando los resultados teóricos con los datos experimentales a los que tuvimos acceso. En concreto, se valorarán y enfatizarán las diferencias encontradas al realizar los cálculos con algunas de las puntas presentadas en el capítulo 3. Para hacer más clara la discusión de los resultados, los detalles de los cálculos están comentados en una sección al final del capítulo. Todas las imágenes mostradas, tanto experimentales como teóricas, fueron procesadas y analizadas con el programa de visualización WSxM [42].

En las figuras 4.3 y 4.4 se presentan unas primeras simulaciones, en modo de corriente constante, donde se ha utilizado una punta compuesta por tungsteno y silicio respectivamente. En ellas se exponen voltajes *bias* en un rango de ± 2 V en torno al nivel de Fermi. A primera vista, ambas simulaciones son muy parecidas. En ellas ya pueden apreciarse muchos de los distintivos característicos de esta superficie, tanto para imágenes de estados vacíos como de ocupados.

Fijándonos en la imagen para la punta de Si, se muestran diferencias en la altura aparente entre las semiceldas *faulted* y *unfaulted*, para voltajes *bias* negativos, mientras que a positivos esa diferencia se encuentra muy deprimida. Otro aspecto

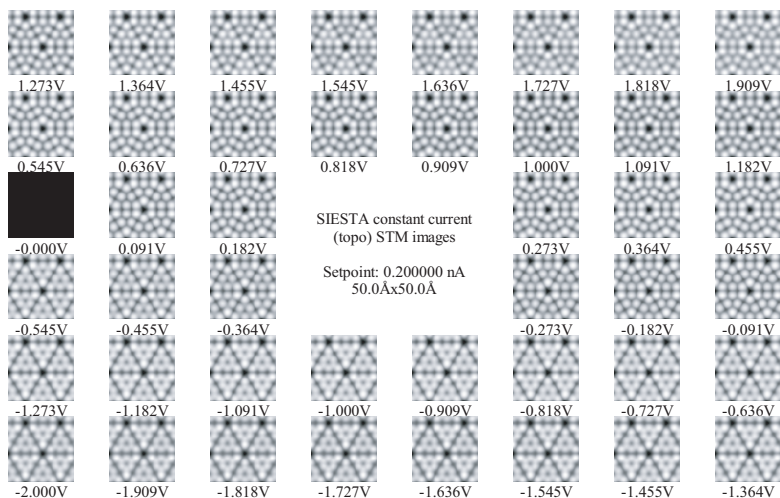


Figura 4.3: Topografías simuladas en modo de corriente constante para la superficie Si(111)-(7×7) en varios voltajes de muestra y utilizando el modelo de punta de tungsteno $W_{20}(111)$ (figura 3.3). La imagen es una captura de pantalla del programa de visualización. El punto de control para la corriente está fijo a 0,2 nA.

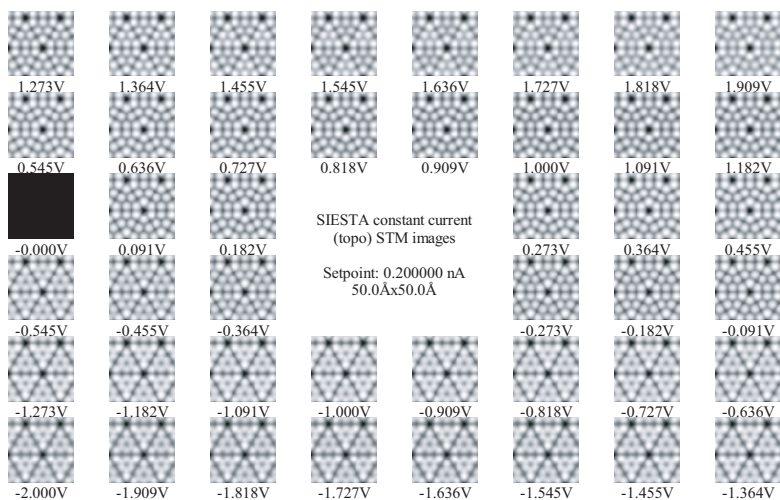


Figura 4.4: Igual que en la figura 4.3, pero para un modelo de punta de silicio (figura 3.8).

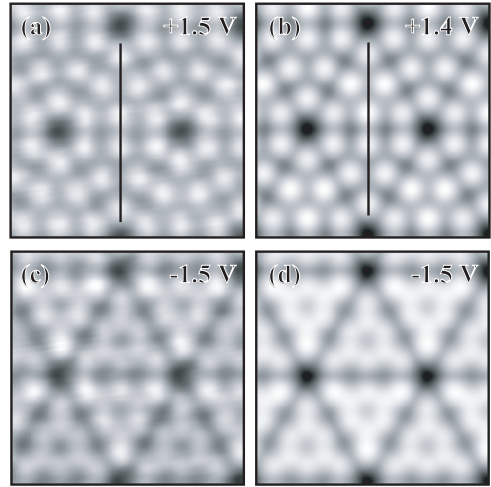


Figura 4.5: Datos experimentales de topografías (paneles a la izquierda) y simulaciones realizadas con la punta de silicio (paneles a la derecha) para la superficie Si(111)-(7×7). Imágenes de estados vacíos [(a), (b)] y estados ocupados [(c), (d)], usando la misma escala de grises.

relevante es la señal de los rest-átomos en las imágenes de estados ocupados (para energías inferiores a $\sim -0,5$ V) que no puede resolverse en las imágenes de estados vacíos.

La topografía con la punta de W sigue la misma tendencia. Se observan también las diferentes características expuestas anteriormente, aunque es destacable la aparición de un menor contraste entre las dos semiceldas. Este hecho, en ocasiones observado por los experimentalistas, ha sido atribuido a una composición o configuración especial de la punta.

Cabe comentar que en estas medidas resulta una práctica habitual el desplazar la punta hasta un lugar alejado de la zona de medida, para después realizar, intencionadamente, ligeros y repetidos contactos controlados entre punta y muestra. Es común, después de esta práctica, observar una mayor resolución en las medidas, lo que justifica la idea de que la punta efectiva del microscopio (originalmente constituida de tungsteno en estos experimentos), pueda estar recubierta o terminada en un agregado de átomos de silicio.

La comparación de las simulaciones con los experimentos se muestra más claramente en la figura 4.5. Los datos experimentales corresponden a imágenes de STM típicas, obtenidas para voltajes de muestra de +1,5 V (estados vacíos) y -1,5 V (estados ocupados). En estas medidas *sí* se ha hecho tocar ligeramente la

punta con la superficie (pequeña indentación). Las imágenes simuladas de la figura 4.5 han sido escogidas como las de mayor parecido con los experimentos, y son las correspondientes extraídas de la figura 4.4 para la punta de silicio. Se han usado parámetros de túnel (corriente y voltaje) similares, eligiendo las de comparación más fiel en una región cercana a las energías medidas. La imagen teórica a +1,5 V, aunque resulta muy similar a la de +1,4, presenta un contraste ligeramente menor entre las dos semiceldas. Para estos parámetros de túnel, la distancia punta-muestra en las simulaciones se encuentra en torno a los 7 Å, muy dentro de la región de túnel. La dependencia de la corriente con la distancia resulta completamente exponencial, con un valor para la función de trabajo cercano al valor de referencia de 5 eV asumido en la simulación.

En vista de la comparación, existe un gran acuerdo entre los resultados experimentales y teóricos, aunque con algunas pequeñas diferencias, sobre todo para las imágenes de estados ocupados. En concreto, el incremento de altura aparente entra la semicelda *faulted* y la *unfaulted* resulta mayor en las medidas que en los cálculos. Un efecto importante para explicar esta diferencia tendría que ver con la propia relajación estructural de la superficie y no tanto con el método de simulación para la corriente. La geometría utilizada para la muestra estaba limitada por los recursos computacionales a cuatro capas de volumen, aunque se ha observado que la altura relativa entre las dos semiceldas puede ser sensible hasta la sexta capa [39]. De esta forma, se ha decidido comparar las imágenes de estados vacíos más similares, en lugar de las equivalentes por corriente y voltaje *bias*.

Una representación más cuantitativa de este efecto, de la comparación entre las puntas y también de la calidad de las simulaciones, viene dada por los perfiles de topografía representados en la figura 4.6. En este caso las diferencias se observan más claramente. El acuerdo entre estos datos con los experimentos (círculos) resulta mucho mejor para el caso de una punta de silicio (línea gruesa azul) que para la punta de tungsteno (línea a trazos roja). La coincidencia es especialmente buena para voltajes de muestra positivos.

En ocasiones la comparación directa de estas líneas de perfil puede ser considerada “engañosa”, ya que existe una dificultad inherente para hacer que pasen exactamente por las mismas posiciones atómicas. En el caso de la representación

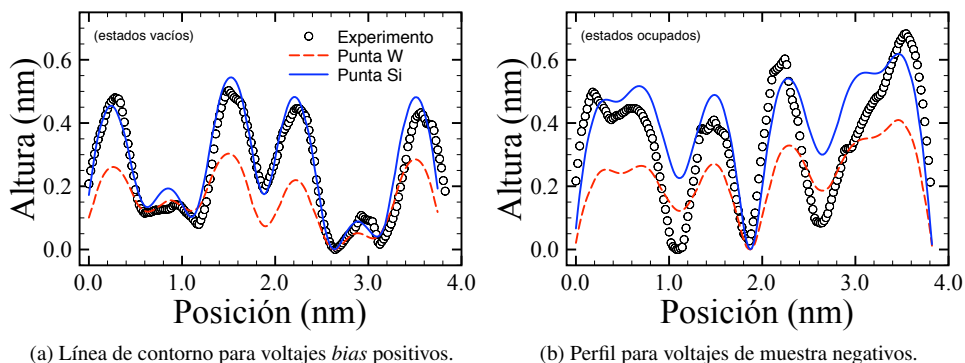


Figura 4.6: Comparación de perfiles de topografía entre los experimentos y la teoría a lo largo de las líneas marcadas en negro en la figura 4.5. Se ha hecho coincidir el mínimo de las curvas.

mostrada se ha tenido especial cuidado para comparar las curvas, ajustándolas siempre siguiendo el mismo criterio, que consiste en encontrar el perfil con los máximos más pronunciados sobre los átomos de la trayectoria elegida. Otro aspecto relevante a comparar es la corrugación medida y simulada. En el caso de una punta de tungsteno, la corrugación es del orden de la mitad que en la punta de silicio, coincidiendo plenamente con la impresión experimental al operar con el STM.

Estos primeros datos sugieren una fuerte tendencia a tener una punta de naturaleza química más similar al Si que al W.

Mapas de espectroscopía

Los datos de espectroscopía túnel ofrecen una mayor claridad acerca de la composición química de la punta. En este tipo de imágenes, la densidad de estados de la punta al nivel de Fermi resulta crucial, por lo que es de esperar una mayor dependencia en los resultados de las simulaciones con punta de silicio y wolframio.

Los datos experimentales se tomaron en el modo de espectroscopía CITS [3, 8], donde la topografía de la muestra $z(x, y)$ se consigue en el modo de

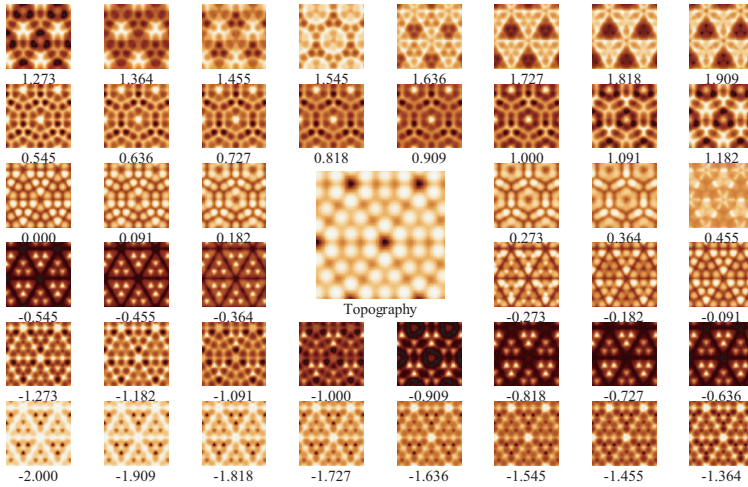


Figura 4.7: Resultados teóricos para mapas CITS en el caso de una punta de silicio. La imagen central muestra la topografía para el “punto de control” (parámetros de barrido) de 2 nA y 1,73 V. El resto de las imágenes representan $\partial I/\partial V$ como función del voltaje, en voltios, a la distancia punta-muestra impuesta por el punto de control.

corriente constante, con la realimentación del microscopio desactivada en cada punto $(x, y, z(x, y))$ para obtener una curva de corriente vs. voltaje ($I - V$). En este modo se consigue $I(x, y, V)$ para una corriente túnel de control fija y para diferentes posiciones y voltajes *bias*. Una explicación más detalla de la forma de operación se encuentra en la sección 0.2 del capítulo introductorio. Los mapas CITS, esto es, $\partial I/\partial V$, se calculan mediante una derivación numérica directa en el propio programa de visualización WSxM.

Las figuras 4.7 y 4.8 corresponden a las simulaciones de los mapas CITS para la punta de silicio y tungsteno respectivamente. En ellas se pueden apreciar muy diferentes familias de imágenes a medida que el voltaje de muestra varía. Las diferencias de contraste comentadas anteriormente son ahora más claras para el caso de una punta de silicio. Las simulaciones con la punta de wolframio siguen presentando mucha menor corrugación, a la vez que su familia de imágenes no resulta tan rica como para la punta de silicio. Es de destacar la zona de voltajes *bias*

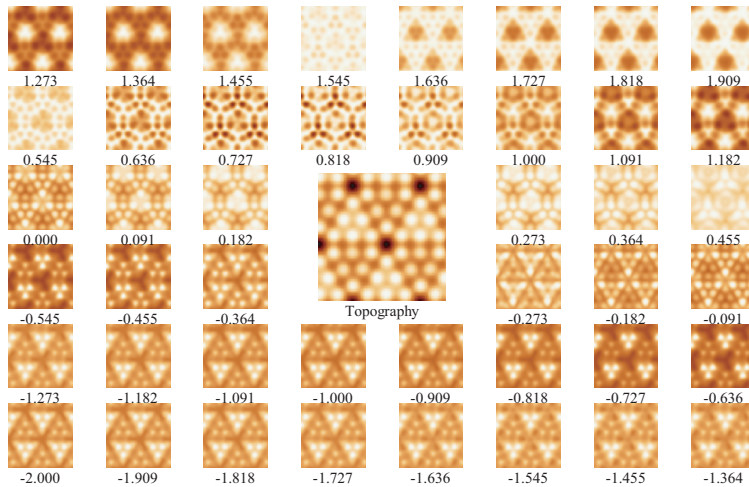


Figura 4.8: Misma representación que en la figura 4.7 para el caso de una punta de W(111).

negativos. Esta región es de especial sensibilidad a la densidad de estados de la punta, ya que los electrones que sienten una barrera túnel menor son aquellos que tunelean desde los estados electrónicos del nivel de Fermi de la superficie, hacia estados vacíos en la punta. La densidad de estados vacíos en la punta dominará la posibilidad de que exista una mayor o menor corriente, en función de los estados accesibles desde la muestra.

En la figura 4.9 se comparan algunas imágenes escogidas de la figura 4.7 (correspondiente a la simulación con la punta de silicio), con medidas experimentales. Las imágenes teóricas seleccionadas son imágenes representativas de cada familia observable en una amplia horquilla de voltajes. Todas las imágenes diferentes observadas en los experimentos se reproducen fielmente en esta simulación. El acuerdo es formidable. Esta comparación resulta mucho peor con la punta de tungsteno, donde las imágenes a voltajes negativos muestran una menor riqueza en su variedad, y el contraste que presentan es claramente diferente a todas las energías.

Basándonos en estas simulaciones, junto con las observaciones para las

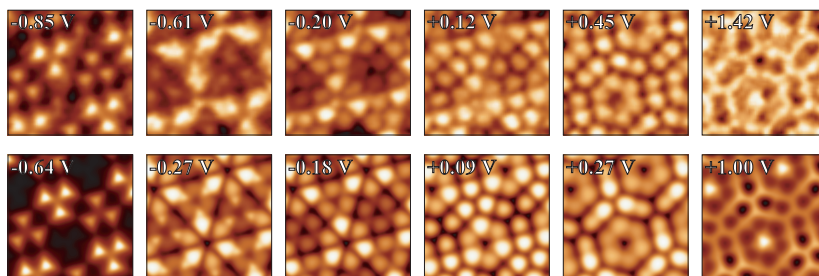


Figura 4.9: Comparación de mapas CITS experimentales (imágenes superiores) y simulados usando una punta de silicio (imágenes inferiores), extraídas de la figura 4.7.

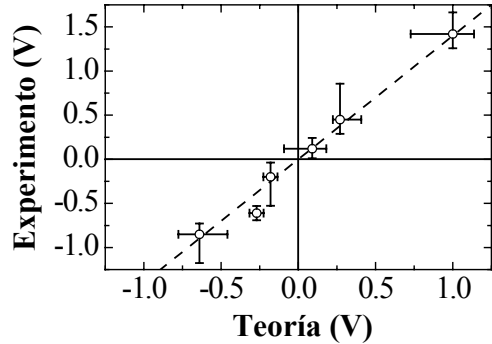
imágenes de topografía, podemos concluir que en estas medidas la forma y la composición de la punta original se encontraba modificada. Esta modificación en los experimentos resulta de los sucesivos contactos intencionados con el sustrato, por lo que es muy posible que la punta empleada esté terminada por un agregado de átomos de silicio. De la buena comparación entre los resultados teóricos y experimentales, sobre todo de los delicados resultados de espectroscopía, podemos además afirmar que la configuración de esta punta no distaría mucho de la propuesta en las simulaciones.

Voltajes experimentales y teóricos

En la figura 4.9 también se observa que los valores de los voltajes *bias* experimentales y de las simulaciones no son los mismos. En los cálculos existen regiones donde el tipo de imagen apenas cambia con la energía y para la comparación se han escogido aquellas consideradas más representativas. La figura 4.10 muestra los valores teóricos y experimentales enfrentados, junto con barras de error que representan la extensión de las familias de imágenes similares. Aparentemente se observa una relación lineal entre ellos. Sin embargo, el ajuste coincide con una pendiente de valor 1,4, muy diferente a la pendiente 1 esperable.

Para explicar este hecho se han considerado diferentes posibilidades. Por un lado que pueda existir un efecto de *band bending*. Para ello se ha recalculado la

Figura 4.10: Voltajes *bias* de las imágenes simuladas y teóricas seleccionadas en la figura 4.9. Las barras de error abarcan las regiones de energía donde existe la misma familia de imágenes. La línea representa un ajuste lineal a través del origen con una pendiente de valor 1,4.



estructura electrónica de punta y muestra con un campo eléctrico aplicado. Incluso para campos más elevados que los presentes típicamente en el STM (del orden de 0,4 V/Å), la estructura electrónica no presenta cambios cuantiosos que justifiquen esa pendiente. De entre los dos electrodos, cabría esperar que este efecto fuese de mayor magnitud en la punta. Sin embargo, se ha comprobado para la punta de silicio que el campo eléctrico está eficazmente apantallado (ver sección 3.3) y por ello no tiene una gran influencia en las imágenes de espectroscopía finales.

Otra posible causa sería el uso de la LDA en los cálculos realizados, donde se conoce la existencia de un mal acuerdo para el *gap* de superficie, y por tanto también de la descripción de los estados en ese rango de energías. Esto se pone de manifiesto en las propias densidades de estados proyectadas sobre ad-átomos y rest-átomos (figura 4.11), donde no existe aún ningún efecto de la simulación de las imágenes. En estas dos figuras ya se observa claramente como el pico perteneciente a los rest-átomos se encuentra en torno a $-0,5$ eV, mientras que en las medidas experimentales, tanto en las aquí presentadas como en otros experimentos realizados, siempre se ve un máximo en espectroscopía atribuible a los rest-átomos en torno a los $-0,8$ eV.

Un mejor cálculo consistiría en usar aproximaciones como la GW, para corregir los valores de los autoestados LDA. Esto ha sido puesto de manifiesto para las superficies de silicio [44–49], de donde es posible estimar una pendiente de 1,08 para la superficie Si(111)-(2×1) [45] y otra de 1,05 para Si(001)-(2×1) [47]. Más recientemente, el grupo de S. G. Louie ha observado efectos mayores en el caso

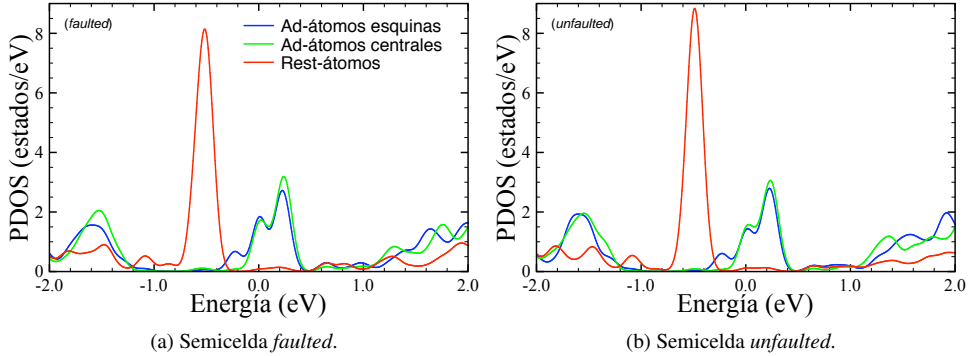


Figura 4.11: Densidad de estados proyectada sobre los ad-átomos del centro y de las esquinas, y los rest-átomos para las dos semiceldas de la superficie Si(111)-(7×7).

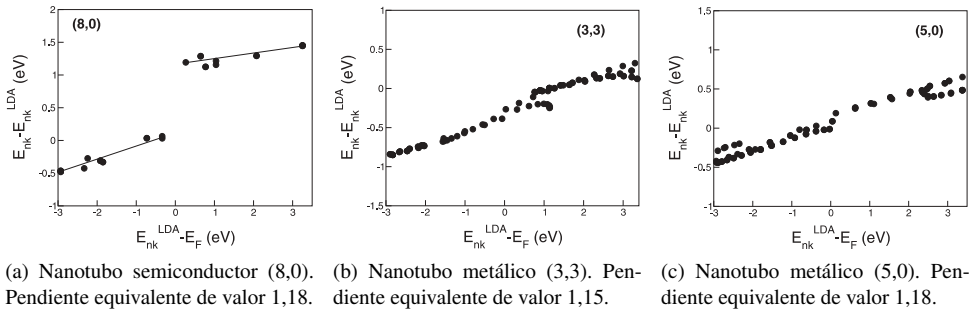


Figura 4.12: Figuras extraídas de la referencia [43] mostrando las correcciones a los autovalores LDA, E_{nk}^{LDA} , comparando con valores en la aproximación GW, E_{nk} , para el caso de nanotubos de carbono.

de nanotubos de carbono metálicos y semiconductores [43]. Para estos sistemas de baja dimensionalidad resulta crucial una buena descripción de las bandas. Las correcciones GW pueden dar lugar a pendientes de hasta $\sim 1,2$, como se observa en la figura 4.12. Sería posible que los estados del *gap* en la superficie de Si(111)-(7×7) necesiten del mismo tipo de descripción. Sin embargo, no es posible justificar que sólo este hecho provoque un cambio en la pendiente del 40 %, que sigue aún siendo muy elevado.

En un artículo actual, Mysliveček *et al.* [50] caracterizan detalladamente los picos observados en la espectroscopía y estudian su dependencia con la temperatura, desde 7 K hasta temperatura ambiente. La tendencia que ellos observan en sus medidas encaja muy bien con los resultados previos presentados en esta Tesis. Los rest-átomos vuelven a aparecer a una energía experimental de $-0,78 \pm 0,05$ eV en sus imágenes de espectroscopía. Moviéndose hacia voltajes positivos, se identifican patrones en los que los ad-átomos centrales y de las esquinas predominan en las imágenes de modo diferente, equivalentemente a como se mostraba en la figura 4.9. Sólo cabe destacar una diferencia entre ambos resultados. En la referencia citada no se presenta una imagen comparable a la de $-0,61$ eV (experimental) presente en la figura 4.9. A su vez, nuestras medidas y simulaciones no reproducen un cambio de brillo relativo que sucede entre átomos en las semiceldas *faulted* y *unfaulted*, para energías de $\sim -0,5$ eV en la referencia [50]. Esta discrepancia puede deberse a que su representación es la DOS normalizada, esto es, $(\partial I / \partial V) / (I / V)$. La dependencia de los picos con la temperatura resulta también muy interesante. Existen en este sistema grandes contracciones de los picos hacia el nivel de Fermi, motivadas por una limitación en el transporte electrónico con la temperatura.

Aún con todo, la explicación para la diferencia observada entre voltajes experimentales y teóricos continúa sin estar clara después de analizar estas posibles causas. Como regla general, se ha observado en todas las simulaciones que las energías experimentales se corresponden con valores de energías DFT menores. La relación lineal de pendiente 1,4 servirá para obtener una estimación en la mayoría de los casos.

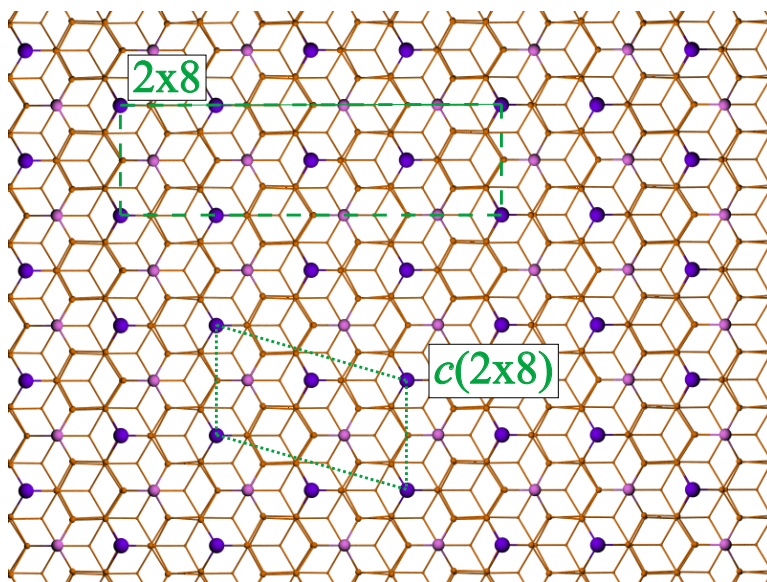


Figura 4.13: Dibujo esquemático para la reconstrucción Ge(111)- $c(2 \times 8)$. Los ad-átomos se representan por bolas de color violeta y los rest-átomos en rosa. En verde se muestra la celda unidad 2×8 (línea a rayas), y la celda primitiva $c(2 \times 8)$ (línea de puntos).

4.2 Ge(111)- $c(2 \times 8)$

La estructura cristalina del germanio es muy similar a la del silicio [15]. El plano (111) es el de corte más natural para crear una superficie con átomos en una disposición triangular, separados por una distancia experimental de volumen de $4,0 \text{ \AA}$ [11]. Esta superficie también se reconstruye rápidamente, formando una estructura 2×1 , que ha sido observada mediante STM [10]. La simetría superficial puede decrecer aún más hacia reconstrucciones 2×2 , $c(2 \times 4)$ y la más estable $c(2 \times 8)$ [32]. Cuando se examinan imágenes de gran escala, esta última puede aparecer en tres orientaciones diferentes respecto al sustrato.

La figura 4.13 muestra un esquema de las posiciones de ad-átomos y rest-átomos en esta superficie. La reconstrucción 7×7 no es tan favorable para este elemento como para el silicio, debido a la diferencia existente entre sus parámetros

de red, 5,43 Å [51] para el Si frente a los 5,66 Å [51] del germanio, de forma que sólo es observable en el caso de aplicar una tensión lateral sobre el sistema [52]. Al igual que para la Si(111)-(7×7), el STM es la técnica ideal para caracterizar tanto su estructura atómica como los enlaces colgantes presentes en los átomos de Ge.

Existen varios cálculos *ab initio* en la literatura realizados sobre esta superficie [40, 41, 53–55]. Es reseñable también la gran atención que esta reconstrucción ha tenido últimamente con relación a la difusión de defectos superficiales [9, 54, 56]. En nuestro trabajo, se ha seguido el mismo esquema de cálculos que en la sección anterior para la Si(111)-(7×7). Los detalles se encuentran al final del capítulo. Basados también en la experiencia acumulada con la superficie de silicio, las simulaciones de esta sección sólo se llevaron a cabo con una punta de germanio, en la misma configuración que la descrita en la sección 3.3 del capítulo de las puntas.

Resultados topográficos

La figura 4.14 muestra una simulación de la topografía STM en modo de corriente constante para imágenes de estados vacíos y ocupados entre -2 y $+2$ eV alrededor del nivel de Fermi. En este caso, se puede apreciar mucha menos riqueza de imágenes que en el caso de Si(111)-(7×7). Aparentemente, sólo se muestran dos tipos de patrones cualitativamente diferentes. Para voltajes en la muestra positivos, por encima de $\sim 0,5$ V, predominan señales claras procedentes de los ad-átomos y sólo se observan ligeras trazas provenientes de los rest-átomos. En el resto de las imágenes, todos los átomos superficiales aparecen entremezclados, generando distintos tipos de representaciones según cambian las contribuciones de los unos con respecto a los otros, en función del voltaje aplicado.

En la figura 4.15 se muestran las medidas experimentales a la corriente constante de 0,3 nA, comparadas con las equivalentes simuladas extraídas de la figura 4.14. Como puede verse, el acuerdo resulta bastante bueno, tanto a imágenes de estados ocupados como vacíos. A voltajes aplicados negativos, la similitud entre la teoría y el experimento se nota más claramente. A estas energías, siempre se observa la misma combinación de ad-átomos y rest-átomos en los experimentos. El caso de imágenes de estados vacíos precisa de una ligera puntualización. En

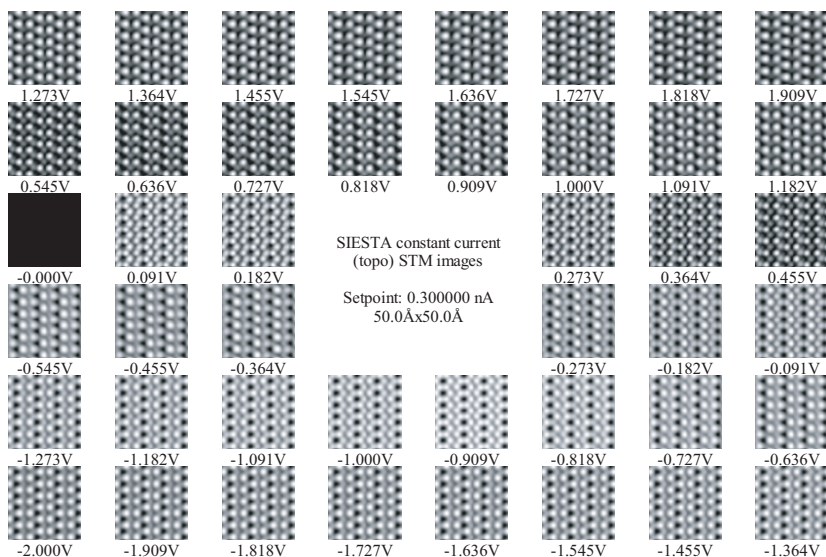


Figura 4.14: Simulaciones para la superficie Ge(111)-c(2×8) usando una punta de germanio. Se muestra una captura directa del programa de visualización. Las topografías en el modo de corriente constante son a una corriente fija de 0,3 nA y para valores de voltajes *bias* en la ventana de ± 2 V.

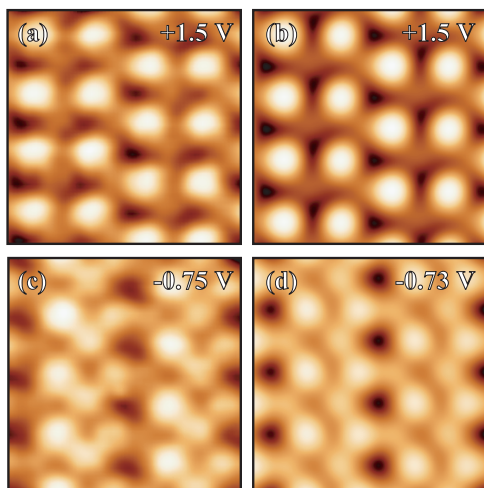


Figura 4.15: Imágenes de estados vacíos [(a), (b)] y estados ocupados [(c), (d)] para una corriente túnel de 0,3 nA. Los paneles a la izquierda muestran las medidas experimentales, a la derecha están las simulaciones con una punta de germanio.

la figura 4.15 se ha mostrado la imagen experimental más reproducible, aunque también existen otras observadas con menor frecuencia en los datos experimentales. En concreto, no es inusual recoger imágenes en las que únicamente se ven protuberancias correspondientes a los ad-átomos. En las simulaciones, por el contrario, siempre se observa cierta contribución por parte de los rest-átomos, señal que no es siempre recogida en las medidas.

Esta observación pone de manifiesto la dificultad de poder determinar con decisión la forma y composición de la punta experimental en todas las situaciones. Para esta superficie no se disponían de medidas espectroscópicas experimentales (de complicada obtención) con las que poder realizar una mejor comparación. Sin embargo, de las simulaciones con la punta de germanio y su buen acuerdo de contraste con los experimentos, este caso también sugiere una punta contaminada de manera similar a como ocurría con el silicio.

4.3 Eficiencia de las simulaciones

La rapidez del método de simulación utilizado se ha evaluado para la muestra de Si(111)-(7×7). A pesar de la gran extensión de la celda unidad de esta superficie y del número de operaciones realizadas, el tiempo de cálculo para la corriente túnel, esto es, sin incluir la relajación de la estructura, fue de aproximadamente 1 hora en una estación de trabajo común.¹ El cálculo incluye la evaluación de la corriente túnel para *todas* las posiciones de la punta, **R**, en la malla definida por la energía de corte. En este caso se utilizaron 100 Ry, lo que corresponde a una malla de $144 \times 144 \times 162 = 3359232$ puntos, con un espaciado real entre ellos de aproximadamente 18 pm. De todos estos puntos calculados, finalmente sólo se vuelcan al fichero de datos aquellos con corrientes túnel entre los valores de corte de 10 pA y 10 nA.

El número de estados de la superficie y de la punta involucrados en torno a ± 2 V fue de 137 y 6 respectivamente para una base DZP, esto es, un total de 822 integrales. Se ha chequeado también la convergencia de los resultados con

¹Se trata de una CPU del año 2003, modelo Intel Xeon "Prestonia" a 3.06 GHz con 512 KiB de memoria caché de nivel 2.

el tamaño y el tipo de base empleada. Se realizaron relajaciones con base mínima (un sólo ζ , SZ), con y sin incluir orbitales de polarización. En esta situación, para este caso no se ha observado un cambio muy dramático ni en el aspecto, ni en cantidades más cuantitativas como perfiles de topografía, lo que sugiere que la calidad en los valores de las funciones de onda superficiales podría no resultar crítica en determinados casos. Esto abre campo a la posibilidad de simular sistemas con una mayor rapidez, incluso casi en tiempo real, y sin una gran pérdida en la fiabilidad de los resultados obtenidos.

4.4 Conclusiones

De las simulaciones de topografía y espectroscopía realizadas para las superficies de Si(111)-(7 \times 7) y Ge(111)-c(2 \times 8), hemos concluido que en ambos casos la punta experimental podría estar contaminada por el propio sustrato. El caso de la Si(111)-(7 \times 7) es el más evidente, donde no sólo se aprecia un gran cambio en la corrugación de la reconstrucción, sino que un análisis espectroscópico detallado muestra una inequívoca comparación con una punta terminada en silicio, más que con una punta estándar de tungsteno. Para la superficie de Ge(111)-c(2 \times 8), la comparación con una punta similar de germanio obtiene buenos resultados, aunque la identificación del tipo de punta exacto no resulta tan evidente sin disponer de datos de STS.

Detalles del cálculo

Para las simulaciones, en todos los casos las funciones de onda de los electrodos se obtuvieron mediante cálculos de DFT [57] usando la LDA (bajo el esquema de Perdew y Zunger [58]), tanto para superficies como para puntas. Se utilizó el programa SIESTA [59], usando pseudopotenciales que conservan la norma en el esquema de Troullier-Martins [60] y una base de tamaño no mayor que doble- ζ con orbital de polarización adicional. Dada la gran extensión de las celdas unidad superficiales, solamente se utilizó el punto Γ en el espacio recíproco.

Para las integrales en espacio real que involucran el cálculo de las contribuciones de Hartree y de canje-correlación al potencial autoconsistente y la matriz del Hamiltoniano, se utilizó una energía de corte equivalente a 100 Ry para las ondas planas. Este mismo valor fue el usado para proyectar las funciones de onda finales φ_s y φ_t en una malla en espacio real. La relajación de todos los sistemas se llevó a cabo independientemente, hasta que la máxima fuerza residual estuviera por debajo de 0,04 eV/Å. Los valores de la corriente túnel $I(\mathbf{R}, V)$, calculados para cada punta utilizada, se vuelcan en ficheros que son directamente leídos por el mismo programa de tratamiento de datos experimentales. De esta forma, las imágenes teóricas se procesan de igual modo que las experimentales, usando para las comparaciones la misma escala de grises/colores en ambos casos.

Para el cálculo de la estructura electrónica de la superficie Si(111)-(7×7) se considera una geometría de tipo *slab*, con cuatro capas de silicio y una capa extra inferior de hidrógenos saturadores. La celda contiene así un total de 249 átomos. La superficie de Ge(111)-c(2×8) también se modeliza como una porción repetida periódicamente en todas las direcciones del espacio, y formada por seis capas de germanio, con la misma capa adicional de hidrógenos que actúan como elementos saturadores. La celda unidad consta de 74 átomos superficiales.

En ambos casos se ha añadido una región de espacio vacío en la dirección perpendicular a la superficie, lo suficientemente grande para evitar la interacción entre imágenes vecinas, y lo que es más importante, para incluir el volumen de las puntas utilizadas en las simulaciones.

Bibliografía

- [1] I. APPELBAUM, J. D. JOANNPOULOS, y V.ÑARAYANAMURTI, Alternative paradigm for physical computing, *Physical Review E* **66**, 066612 (2002).
- [2] Y. PENNEC, M. H. VON HOEGEN, X. ZHU, D. C. FORTIN, y M. R. FREEMAN, Dynamics of an Ising Chain under Local Excitation: A Scanning Tunneling Microscopy Study of Si(100) Dimer Rows at 5 K, *Physical Review Letters* **96**, 026102 (2006).
- [3] R. M. TROMP, R. J. HAMERS, y J. E. DEMUTH, Quantum States and Atomic Structure of Silicon Surfaces, *Science* **234**, 304–309 (1986).

- [4] R. J. HAMERS, R. M. TROMP, y J. E. DEMUTH, Electronic and geometric structure of Si(111)-(7×7) and Si(001) surfaces, *Surface Science* **181**, 346–355 (1987).
- [5] J. J. BOLAND, Evidence of pairing and its role in the recombinative desorption of hydrogen from the Si(100)-2×1 surface, *Physical Review Letters* **67**, 1539–1542 (1991).
- [6] G. BINNIG, H. ROHRER, C. GERBER, y E. WEIBEL, 7 x 7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space, *Physical Review Letters* **50**, 120–123 (1983).
- [7] R. S. BECKER, J. A. GOLOVCHENKO, E. G. McRAE, y B. S. SWARTZENTRUBER, Tunneling Images of Atomic Steps on the Si(111)7×7 Surface, *Physical Review Letters* **55**, 2028–2031 (1985).
- [8] R. J. HAMERS, R. M. TROMP, y J. E. DEMUTH, Surface Electronic Structure of Si (111)-(7×7) Resolved in Real Space, *Physical Review Letters* **56**, 1972–1975 (1986).
- [9] R. M. FEENSTRA, A. J. SLAVIN, G. A. HELD, y M. A. LUTZ, Surface diffusion and phase transition on the Ge(111) surface studied by scanning tunneling microscopy, *Physical Review Letters* **66**, 3257–3260 (1991).
- [10] R. M. FEENSTRA, Band gap of the Ge(111)2×1 and Si(111)2×1 surfaces by scanning tunneling spectroscopy, *Physical Review B* **44**, 13791–13794 (1991).
- [11] J. J. BOLAND, Hydrogen as a Probe of Semiconductor Surface Structure: The Ge(111)-xc(2×8) Surface, *Science* **255**, 186–188 (1992).
- [12] J. J. BOLAND, The importance of structure and bonding in semiconductor surface chemistry: hydrogen on the Si(111)-7×7 surface, *Surface Science* **244**, 1–14 (1991).
- [13] G. S. HIGASHI, R. S. BECKER, Y. J. CHABAL, y A. J. BECKER, Comparison of Si(111) surfaces prepared using aqueous solutions of NH₄F versus HF, *Applied Physics Letters* **58**, 1656–1658 (1991).
- [14] R. E. SCHLIER y H. E. FARNSWORTH, Structure and Adsorption Characteristics of Clean Surfaces of Germanium and Silicon, *Journal of Chemical Physics* **30**, 917–926 (1959).
- [15] J. J. LANDER y J. MORRISON, Structures of Clean Surfaces of Germanium and Silicon. I, *Journal of Applied Physics* **34**, 1403–1410 (1963).
- [16] W. A. HARRISON, Surface reconstruction on semiconductors, *Surface Science* **55**, 1–19 (1976).
- [17] J. D. LEVINE, S. H. McFARLANE, y P. MARK, Si (111) 7×7 surface structure: Calculations of LEED intensity and comparison with experiment, *Physical Review B* **16**, 5415–5425 (1977).
- [18] D. J. MILLER y D. HANEMAN, LEED analysis and energy minimization calculations for Si(111) (7×7) surface structures, *Journal of Vacuum Science & Technology* **16**, 1270–1285 (1979).
- [19] D. J. CHADI, R. S. BAUER, R. H. WILLIAMS, G. V. HANSSON, R. Z. BACHRACH, J. C. MIKKELSEN, F. HOUZAY, G. M. GUICHAR, R. PINCHAUX, y Y. PÉTROFF, Atomic and Electronic Structure of the 7 ×7 Reconstructed Si (111) Surface, *Physical Review Letters* **44**, 799–802 (1980).
- [20] M. AONO, R. SOUDA, C. OSHIMA, y Y. ISHIZAWA, Structure Analysis of the Si(111)7 ×7 Surface by Low-Energy Ion Scattering, *Physical Review Letters* **51**, 801–804 (1983).
- [21] M. TSUKADA y C. SATOKO, Electronic structure of the pyramidal cluster model of the Si(111)7 ×7 surface, *Surface Science* **161**, 289–302 (1985).

- [22] K. C. PANDEY, New π -Bonded Chain Model for Si(111)-(2×1) Surface, *Physical Review Letters* **47**, 1913–1917 (1981).
- [23] J. A. STROSCIO, R. M. FEENSTRA, y A. P. FEIN, Imaging electronic surface states in real space on the Si(111) 2×1 surface, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **5**, 838–841 (1987).
- [24] K. C. PANDEY, Reconstruction of Semiconductor Surfaces: Buckling, Ionicity, and π -Bonded Chains, *Physical Review Letters* **49**, 223–226 (1982).
- [25] R. M. TROMP, R. J. HAMERS, y J. E. DEMUTH, Atomic and electronic contributions to Si(111)-(7×7) scanning-tunneling-microscopy images, *Physical Review B* **34**, 1388–1391 (1986).
- [26] R. M. FEENSTRA y J. A. STROSCIO, Real-Space Determination of Surface Structure by Scanning Tunneling Microscopy, *Physica Scripta* **T19A**, 55–60 (1987).
- [27] R. M. FEENSTRA, J. A. STROSCIO, y A. P. FEIN, Tunneling spectroscopy of the Si(111)2×1 surface, *Surface Science* **181**, 295–306 (1987).
- [28] E. G. McRAE y C. W. CALDWELL, Structure of Si(111)-(7×7)H, *Physical Review Letters* **46**, 1632–1635 (1981).
- [29] P. A. BENNETT, L. C. FELDMAN, Y. KUK, E. G. McRAE, y J. E. ROWE, Stacking-fault model for the Si(111)-(7×7) surface, *Physical Review B* **28**, 3656–3659 (1983).
- [30] K. TAKAYANAGI, Y. TANISHIRO, S. TAKAHASHI, y M. TAKAHASHI, Structure analysis of Si(111)-7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction, *Surface Science* **164**, 367–392 (1985).
- [31] Del cálculo *ab initio* dentro de la aproximación LDA realizado en esta Tesis. Se obtiene para el silicio volumen un parámetro de red de 5,38 Å, a comparar con el valor de 5,43 Å experimental.
- [32] D. VANDERBILT, Model for the energetics of Si and Ge (111) surfaces, *Physical Review B* **36**, 6209–6212 (1987).
- [33] G.-X. QIAN y D. J. CHADI, Si(111)-7×7 surface: Energy-minimization calculation for the dimer-adatom-stacking-fault model, *Physical Review B* **35**, 1288–1293 (1987).
- [34] M. C. PAYNE, An *ab initio* investigation of the Takayanagi reconstruction, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **20**, L983–L987 (1987).
- [35] I. ŠTICH, M. C. PAYNE, R. D. KING-SMITH, J.-S. LIN, y L. J. CLARKE, *Ab Initio* Total-Energy Calculations for Extremely Large Systems: Application to the Takayanagi Reconstruction of Si(111), *Physical Review Letters* **68**, 1351–1354 (1992).
- [36] M. FUJITA, H. NAGAYOSHI, y A. YOSHIMORI, Electronic structure of the DAS model for the Si(111)7×7 reconstructed surface by energy band calculations, *Surface Science* **242**, 229–232 (1991).
- [37] K. D. BROMMER, M. NEEDELS, B. LARSON, y J. D. JOANNOPOULOS, *Ab initio* theory of the Si(111)-(7×7) surface reconstruction: A challenge for massively parallel computation, *Physical Review Letters* **68**, 1355–1358 (1992).
- [38] J. TERSOFF y D. R. HAMANN, Theory of the scanning tunneling microscope, *Physical Review B* **31**, 805–813 (1985).
- [39] S. H. KE, T. UDA, y K. TERAKURA, Surface topography of the Si(111)-7×7 reconstruction, *Physical Review B* **62**, 15319 (2000).

- [40] F. BECHSTEDT, A. A. STEKOLNIKOV, J. FURTHMÄLLER, y P. KÄCKELL, Origin of the Different Reconstructions of Diamond, Si, and Ge(111) Surfaces, *Physical Review Letters* **87**, 016103 (2001).
- [41] A. A. STEKOLNIKOV, J. FURTHMÄLLER, y F. BECHSTEDT, Absolute surface energies of group-IV semiconductors: Dependence on orientation and reconstruction, *Physical Review B* **65**, 115318 (2002).
- [42] I. HORCAS, R. FERNANDEZ, J. M. GOMEZ-RODRIGUEZ, J. COLCHERO, J. GOMEZ-HERRERO, y A. M. BARO, WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Review of Scientific Instruments* **78**, 013705 (2007), Ver también <http://www.nanotec.es>.
- [43] C. D. SPATARU, S. ISMAIL-BEIGI, L. X. BENEDICT, y S. G. LOUIE, Quasiparticle energies, excitonic effects and optical absorption spectra of small-diameter single-walled carbon nanotubes, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **78**, 1129–1136 (2004).
- [44] F. BECHSTEDT, R. DEL SOLE, y F. MANGHI, Giant quasi-particle shifts of semiconductor surface states, *Journal of Physics: Condensed Matter* **1**, SB75–SB78 (1989).
- [45] J. E. NORTHROP, M. S. HYBERTSEN, y S. G. LOUIE, Many-body calculation of the surface-state energies for Si(111)2×1, *Physical Review Letters* **66**, 500–503 (1991).
- [46] X. BLASE, X. ZHU, y S. G. LOUIE, Self-energy effects on the surface-state energies of H-Si(111)1 × 1, *Physical Review B* **49**, 4973–4980 (1994).
- [47] M. ROHLFING, P. KRÄGER, y J. POLLMANN, Efficient scheme for GW quasiparticle band-structure calculations with applications to bulk Si and to the Si(001)-(2×1) surface, *Physical Review B* **52**, 1905–1917 (1995).
- [48] P. GARCÍA-GONZÁLEZ y R. W. GODBY, GW self-energy calculations for surfaces and interfaces, *Computer Physics Communications* **137**, 108–122 (2001).
- [49] G.-M. RIGNANESE, X. BLASE, y S. G. LOUIE, Quasiparticle Effects on Tunneling Currents: A Study of C₂H₄ Adsorbed on the Si(001)-(2×1) Surface, *Physical Review Letters* **86**, 2110–2113 (2001).
- [50] J. MYSLIVEČEK, A. STRÓZECKA, J. STEFFL, P. SOBOTÍK, I. OŠT’ÁDAL, y B. VOIGTLÄNDER, Structure of the adatom electron band of the Si(111)-7×7 surface, *Physical Review B* **73**, 161302(R) (2006).
- [51] Sitio web, <http://www.webelements.com/>.
- [52] H.-J. GOSSMANN, J. C. BEAN, L. C. FELDMAN, E. G. McRAE, y I. K. ROBINSON, 7×7 Reconstruction of Ge(111) Surfaces under Compressive Strain, *Physical Review Letters* **55**, 1106–1109 (1985).
- [53] N. TAKEUCHI, A. SELLONI, y E. TOSATTI, Do We Know the True Structure of Ge(111)c(2×8)?, *Physical Review Letters* **69**, 648–651 (1992).
- [54] N. TAKEUCHI, A. SELLONI, y E. TOSATTI, Adatom diffusion and disordering at the Ge(111)c(2×8)-(1×1) surface transition, *Physical Review B* **49**, 10757–10760 (1994).
- [55] N. TAKEUCHI, A. SELLONI, y E. TOSATTI, Atomic dynamics and structure of the Ge(111)c(2×8) surface, *Physical Review B* **51**, 10844–10850 (1995).
- [56] I. BRIHUEGA, O. CUSTANCE, y J. M. GÓMEZ-RODRÍGUEZ, Surface diffusion of single vacancies on Ge(111)-c(2×8) studied by variable temperature scanning tunneling microscopy, *Physical Review B* **70**, 165410 (2004).

- [57] W. KOHN y L. J. SHAM, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review* **140**, A1133–A1138 (1965).
- [58] J. P. PERDEW y A. ZUNGER, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical Review B* **23**, 5048–5079 (1981).
- [59] J. M. SOLER, E. ARTACHO, J. D. GALE, A. GARCÍA, J. JUNQUERA, P. ORDEJÓN, y D. SÁNCHEZ-PORTAL, The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 2745–2779 (2002), Sitio web, <http://www.uam.es/siesta>.
- [60] N. TROULLIER y J. L. MARTINS, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Physical Review B* **43**, 1993–2006 (1991).

ADSORCIÓN DE UNA MOLÉCULA DE PTCDA SOBRE Si(111)-(7×7)

En los últimos años, el estudio de materiales compuestos por semiconductores orgánicos ha experimentado un gran avance. Una fuerte motivación radica en sus potenciales aplicaciones industriales [1], a la que se suman sus prometedores bajos costes de fabricación [2]. Las sustancias orgánicas más utilizadas para tales fines se dividen entre polímeros y moléculas de mediano a gran tamaño. En estos nuevos materiales suelen dominar las interacciones de carácter débil, como la de van der Waals, en contraste con los dispositivos basados en semiconductores inorgánicos (como silicio o germanio), donde típicamente existen enlaces covalentes rígidos. Esta característica les confiere particularidades mecánicas tan interesantes como una elevada flexibilidad, pero también propiedades electrónicas y ópticas únicas. Se puede destacar su alta anisotropía óptica y de transporte electrónico, de gran alcance para el desarrollo de guías de onda, fotodetectores, diodos emisores de luz (LEDs), láseres orgánicos o células fotovoltaicas, por poner sólo algunos ejemplos.

De fundamental importancia práctica y conceptual resulta entender el mecanismo de adsorción de estos compuestos sobre diferentes superficies, un área de activa investigación en la electrónica orgánica/molecular [3, 4]. Estos procesos superficiales juegan un papel esencial en el diseño de dispositivos innovadores y de alta eficiencia [5], a la vez que desafían nuestro conocimiento (y control) sobre los mecanismos de interacción existentes entre el adsorbato y el sustrato [6]. Mientras que los polímeros tienden a crecer formando fases desordenadas, las

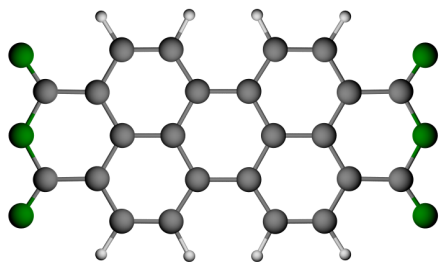


Figura 5.1: Representación esquemática de la molécula de PTCDA, formada por 24 átomos de carbono (en gris), 6 oxígenos (verde) y 8 H (blanco).

moléculas suelen presentarse organizadas en estructuras cristalinas, con frecuencia de un tamaño de varias decenas de parámetro de red superficial, tras una adecuada deposición sobre un sustrato típicamente inorgánico. La anisotropía y el transporte electrónico en estos sistemas compuestos suelen ser muy sensibles tanto a cambios estructurales como, por ejemplo, a la presencia de defectos en la interficie orgánico/inorgánico, por lo que este orden molecular contribuye en gran medida a las propiedades finales del material. El desafío tecnológico consiste en producir materiales térmicamente estables a partir de un exquisito control sobre el crecimiento y ordenamiento de estas delgadas capas moleculares [7].

5.1 La molécula PTCDA, $C_{24}O_6H_8$

Las moléculas más comúnmente empleadas suelen ser planas, consistentes en un núcleo central generalmente formado por varios anillos de carbono y terminadas por unos grupos funcionales externos modificables. La geometría plana y en forma rectangular de estos elementos facilita un empaquetamiento óptimo dentro de cada capa molecular. Entre otros candidatos prometedores, la molécula denominada PTCDA (3,4,9,10-perileno tetracarboxil dianhídrido, de fórmula química $C_{24}O_6H_8$), se ha convertido en un “ladrillo de construcción” arquetípico. El PTCDA es un pigmento aromático de color rojo, eléctricamente neutro, y que presenta interesantes propiedades ópticas y electrónicas [3,8,9]. Tiene una reducida presión de vapor a temperatura ambiente y es térmicamente estable hasta temperaturas relativamente altas, por encima de 450 K [10].

A su vez, se trata de una molécula muy versátil por su peculiar estructura

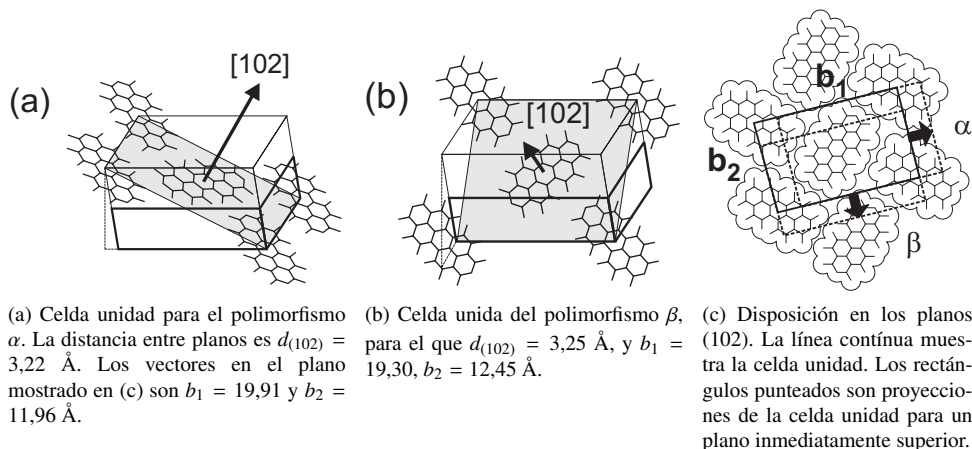


Figura 5.2: Diferentes orientaciones relativas de las moléculas de PTCDA en los planos (102) de su estructura cristalina, para los polimorfismos α y β respectivamente. Figuras tomadas de la referencia [11].

molecular simple, que dispone de un anillo central de perileno enlazado a grupos anhídrido y carboxil externos ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$), en la configuración mostrada en la figura 5.1. Existen otras muchas opciones similares, también derivadas del perileno como el PTCDI (perileno tetracarboxil diamida), del naftaleno como el NTCDA (1,4,5,8-naftaleno tetracarboxil dianhídrido), o incluso del pentaceno y de la familia de las ftalocianinas.

Estructura cristalina de volumen

La mayoría de los cristales orgánicos forman estructuras de volumen monoclinicas y triclinicas, con más de una molécula por cada celda unidad. Esto es en gran parte debido a que una baja simetría molecular también induce la formación de cristales con una baja simetría global. Como la estructura interna de las moléculas estará gobernada por fuertes enlaces covalentes C–C, la caracterización del tipo de cristal formado dependerá sobre todo de la competición que exista

entre las interacciones de van der Waals, electrostáticas y de enlaces de hidrógeno entre moléculas [12]. La dificultad para encontrar el mínimo global de ese potencial intermolecular crece con la complejidad de las moléculas del cristal. En el caso de interacciones puramente de tipo van der Waals, el efecto de la minimización entre moléculas vecinas suele provocar un incremento en la densidad de empaquetamiento. La energía de interacción también puede verse afectada un factor 2 o 3 en el caso de moléculas polares, donde se han de incluir términos de interacción entre dipolos y cuadrupolos.

En la fase de volumen, el PTCDA forma cristales monoclinicos (grupo de simetría C_{2h}), que están caracterizados por los denominados polimorfismos α y β [10] (ver la figura 5.2). El cristal puede verse como formado por planos de moléculas a lo largo de la dirección (102), separados por una distancia de 3,22 y 3,25 Å para el tipo α y β respectivamente. Durante el crecimiento sobre un sustrato, es de esperar que las monocapas moleculares formen estructuras parecidas a esos planos ideales de volumen, en la que también se conoce como fase *herring bone*. La modificación de los parámetros cristalinos $d_{(102)}$, b_1 y b_2 (a veces también el ángulo entre ellos) debido a la presencia del sustrato, da unas medidas directas sobre los posibles efectos de orientación relativa entre moléculas y átomos en la superficie, tanto como sobre el carácter de la interacción en cada caso.

Estructura electrónica: Orbitales moleculares

La principal característica en la estructura electrónica de moléculas planas como el PTCDA es la presencia de orbitales de tipo π deslocalizados en los anillos de carbono, orientados perpendicularmente al plano de la molécula. El solapamiento entre estos orbitales es responsable de la distancia entre capas, pero también de la formación de una estructura de bandas en la dirección de apilamiento, que aunque estrecha, favorezca la movilidad de portadores de carga en esa dirección.

Otro parámetro característico es la separación en energías entre niveles moleculares, el *gap*, existente entre el último orbital molecular ocupado, HOMO (sigla del inglés *Highest Occupied Molecular Orbital*) y el primero desocupado, LUMO (en inglés *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). El *gap* HOMO–LUMO

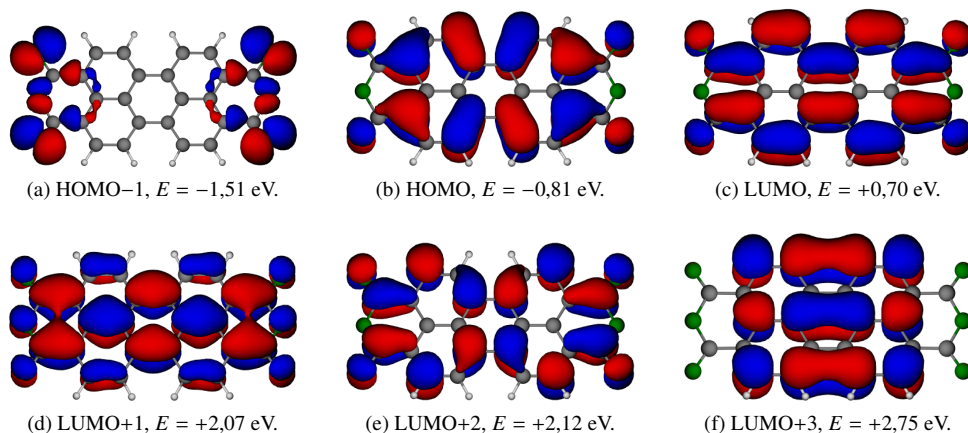


Figura 5.3: Orbitales moleculares y sus energías con respecto al nivel de Fermi calculados en la LDA para una molécula de PTCDA libre. El signo de la función de onda se denota por los colores rojo/azul. El plano formado por la molécula es un plano nodal en los casos (b)–(f). Para observar con mayor claridad el signo por debajo de él, la molécula se presenta ligeramente rotada con respecto a su eje longitudinal. La separación HOMO–LUMO es de 1,51 eV.

para una lámina de PTCDA medido por diferentes técnicas de espectroscopía (EELS, UPS, IPES), esto es, la energía más baja para una transición electrónica, es de unos 2,6 eV [9, 13]. Esta cantidad también se conoce como *gap* óptico o energía de absorción o de formación de un excitón de tipo Frenkel. Otro valor es el denominado *gap* de transporte, la energía de formación de un par electrón-hueco, y que para el PTCDA es de 3,2(4) eV [9]. En el caso de semiconductores orgánicos, estas dos cantidades pueden ser muy diferentes, debido a que el electrón y el hueco no se encuentran deslocalizados en la molécula y a la vez existe una gran polarizabilidad. Una molécula cargada negativamente (positivamente) en el cristal molecular inducirá una polarización negativa (positiva). El *gap* de transporte se define como el *gap* HOMO–LUMO de una molécula en su fase gaseosa menos la suma de ambas energías de polarización (para el PTCDA del orden de 0,6 eV).

En la figura 5.3 se presentan las formas de los orbitales moleculares para una

Tabla 5.1: Simetrías y energías para los autoestados del PTCDA representados en la figura 5.3.

Orbital Molecular	Simetría D_{2h}	Energía – E_F (eV)	Separación (eV)
LUMO+3	b_{1u}	2,75	0,63
LUMO+2	a_u	2,12	
LUMO+1	b_{1u}	2,07	0,05
LUMO	b_{3g}	0,70	1,37
HOMO	a_u	–0,81	1,51
HOMO–1	b_{2u}	–1,51	0,70

molécula aislada de PTCDA, calculados con SIESTA [14] en la aproximación de la densidad local [15], en torno a un rango típico de energías barridas por el STM. Los estados así representados pueden además ser etiquetados convenientemente según sus operaciones de simetría, a partir del correspondiente grupo puntual para la estructura del PTCDA, en este caso el D_{2h} (por completitud, en la tabla 5.2 se reproduce la notación utilizada para las representaciones, con sus respectivos elementos de simetría). Tanto las energías como sus simetrías se resumen en la tabla 5.1. La diferencia en energías obtenida para el HOMO–LUMO es muy inferior al valor 2,6 eV medido experimentalmente. Este hecho está íntimamente relacionado con la DFT, donde es muy común encontrar valores para *gaps* con errores del orden del 50 %. Se necesitaría de cálculos más precisos para esas magnitudes, al menos de tipo híbrido como el Hartree-Fock-DFT, para obtener valores en torno a los 2,5 eV [16].

Tabla 5.2: Tabla de caracteres para el grupo puntual D_{2h} .

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
a_g	1	1	1	1	1	1	1	1
b_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
b_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
b_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
a_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
b_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
b_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
b_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

5.2 Comparativa de adsorción en metales y semiconductores

El uso del PTCDA como elemento de deposición se encuentra tan extendido desde hace años, que existe una innumerable colección de estudios en los que se tratan minuciosamente muchos de los aspectos relacionados con su adsorción y crecimiento sobre muy diferentes tipos de muestras [17–31]. En la preparación experimental del conjunto, el crecimiento suele realizarse mediante técnicas de Epitaxia de Haces Moleculares, (MBE, acrónimo del inglés *Molecular Beam Epitaxy*), para posteriormente caracterizar el sistema combinando diferentes técnicas superficiales complementarias: STM/STS, espectroscopías de fotoemisión (XPS, UPS, ARUPS) o la difracción de electrones lentos (LEED).

Resulta de particular relevancia estudiar en detalle el proceso de adsorción a muy bajos recubrimientos, responsable del ordenamiento de la primera y sucesivas capas de material orgánico [3, 32, 33]. La complejidad encontrada en este tipo de investigaciones, y una razón por la que existe una rica literatura sobre el tema, proviene de que en la interficie orgánico/inorgánico formada existe una interacción de elementos muy diferentes entre sí, tanto en composición química, tamaños de celdas unidad y simetría, dando lugar a nuevos efectos y mecanismos físicos. Un primer hecho sorprendente es la posibilidad de crecer dominios de capas ordenadas del tamaño de micras en muchos casos, donde con frecuencia la estructura atómica

superficial del sustrato y la capa de material orgánico no son conmensuradas entre sí.

Los sustratos metálicos monocristalinos son los predominantemente elegidos para la adsorción de PTCDA, y muy especialmente las superficies Ag(111), Ag(110), Au(111) y Au(100). En los casos de quimisorción observados, existen aún controversias en cuanto a la parte activa de la molécula que causa su enlace con la superficie metálica. En algunos casos la contribución principal es atribuida a enlaces fuertes creados a través de los oxígenos de los grupos anhídrido, mientras que en otros los orbitales π deslocalizados de la región central parecen destacarse.

Sin embargo, sobre estos entornos químicos, existe una amplia experiencia que indica una clara tendencia hacia un crecimiento del PTCDA capa a capa. En estos casos, es natural identificar diferentes ordenamientos de adsorción, fase *herring bone*, fase cuadrada..., bien directamente mediante imágenes de topografía túnel o por diferentes esquemas de difracción observados en LEED, en situaciones de recubrimiento mayores o iguales a una monocapa. Esta epitaxia casi universal es consecuencia de una sutil competición existente entre las dos interacciones presentes, molécula-molécula y molécula-sustrato. Aunque ambas interacciones se muevan en rangos generalmente débiles, el ordenamiento se verá favorecido por un pequeño desbalance en favor de la interacción molécula-molécula, en comparación con la molécula-sustrato. Esta última puede variar en magnitud, dependiendo por ejemplo de si existe fisorción o quimisorción, y de la transferencia de carga entre adsorbato y sustrato. Habitualmente, sin embargo, en multitud de metales estudiados resulta de carácter débil y con una baja dependencia lateral, de forma que sea la interacción intermolecular la que domina. Se ha comprobado además que discrepancias entre los parámetros de red superficiales y moleculares menores o del orden del 10 % son tolerados por las capas orgánicas.

Por el contrario, no se encuentran muchos trabajos, ni una imagen sencilla similar a la anterior, para el caso de adsorción sobre sustratos más reactivos. Existen algunas referencias a estudios sobre grafito o GaAs [34–36], pero pocas en otros semiconductores [37, 38] o en cristales iónicos [39]. Los representantes ideales para una muestra reactiva serían las superficies que presentan enlaces colgantes de manera natural, como la Si(100) o la Si(111)-(7×7). En estos casos

es de esperar una interacción grande entre molécula y sustrato, haciendo que el PTCDA se “anclen” más fácilmente en determinadas zonas específicas de la muestra. Esto puede complicar sustancialmente el problema, ya que ahora los enlaces colgantes del silicio podrán reaccionar fuertemente tanto con la presencia de los anillos del perileno, como con los grupos anhídrido externos en la molécula, con lo que no parece evidente determinar las posiciones de equilibrio esperadas. Además, la formación de enlaces fuertes dará lugar a estructuras desordenadas a recubrimientos mayores, en contraste con las superficies metálicas. Solamente en el caso de algunas de estas superficies pasivadas, donde la reactividad decrece, si se puede llegar a observar un crecimiento de capas ordenadas [34, 40]. Sin embargo, estos sustratos resultan muy interesantes de estudiar, tanto por conocer y entender los sitios de adsorción más probables de la molécula, como por cubrir otros tipos y rangos de interacción orgánico/inorgánico, muy diferentes al caso de superficies metálicas.

En las siguientes secciones se tratará la adsorción de PTCDA sobre la superficie Si(111)-(7×7), a muy bajos recubrimientos. Consiste en un estudio combinado entre teoría y experimentos, usando tanto STM como DFT, aunque la parte experimental se presentará a modo de marco introductorio y como comparación con los cálculos y simulaciones realizados. Como punto general, se plantea estudiar el mecanismo de enlace, la quimisorción, y hasta qué punto puede afectar a las imágenes de STM.

5.3 El sitio de adsorción

La figura 5.4 muestra una imagen experimental típica de STM de la superficie Si(111)-(7×7) a una muy baja exposición a PTCDA, con recubrimientos típicos por debajo de las 0,3 monocapas. En esta situación, es común observar una distribución aleatoria de señales brillantes encima de la superficie reconstruida. En la imagen expuesta se pueden apreciar e identificar, por el tamaño y la forma, algunos adsorbatos correspondientes a moléculas aisladas de PTCDA sobre la posición de *corner hole* de la reconstrucción (flechas verdes). Es muy frecuente que también

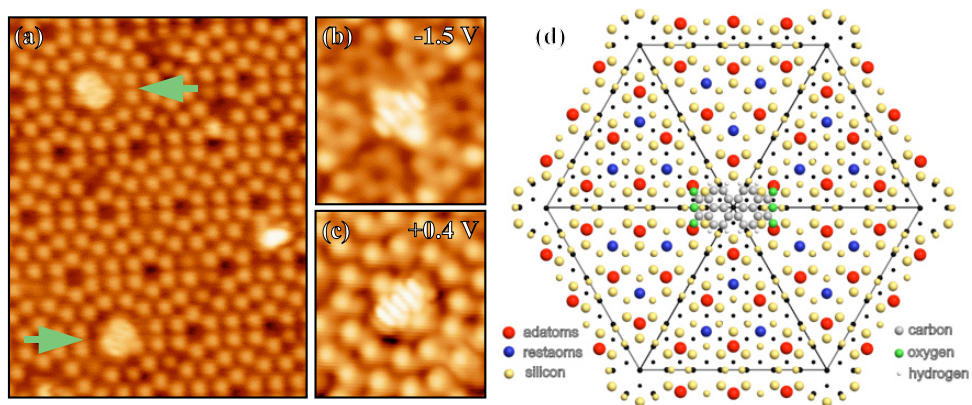


Figura 5.4: (a) Imagen STM de gran escala para estados vacíos, tras la deposición de PTCDA sobre Si(111)-(7 \times 7) a muy bajo recubrimiento. Las flechas indican dos moléculas adsorbidas individualmente en dos sitios *corner hole* diferentes de la muestra. (Voltaje *bias*: $V=+1,5$ V, corriente túnel: $I=0,27$ nA; área de la imagen: 11×14 nm²). (b), (c) Imágenes con resolución intramolecular de una sola molécula de PTCDA, medida a voltajes *bias* negativos, $V=-1,5$ V ($I=0,26$ nA), y a bajos voltajes *bias* positivos, $V=+0,4$ V ($I=0,13$ nA), respectivamente. (Tamaños de imágenes: $4,3\times 4,7$ nm²). (d) Superposición esquemática de una molécula de PTCDA situada en la posición denominada *corner hole* de la reconstrucción Si(111)-(7 \times 7). Se distinguen las semiceldas *unfaulted* (con puntos negros) de las de tipo *faulted*.

aparezcan otros puntos brillantes con menos forma (hay uno en la figura), de un tamaño muy diferente, y que podrían atribuirse o bien a moléculas con una configuración de enlace diferente, o en diferentes sitios de adsorción, o incluso a fragmentos del propio PTCDA.

Aunque las moléculas sobre el *corner hole* representan un porcentaje pequeño de todas las características presentes en las imágenes (del orden del 20 % o incluso menor), este sitio de adsorción parece el único candidato sobre el que se obtienen reproduciblemente imágenes de una molécula plana sobre la superficie. El eje largo del PTCDA se orienta paralelo a la línea de dímeros en la reconstrucción. Esa clara preferencia observada experimentalmente es en lo que se centrará nuestro estudio posterior.

A mayores recubrimientos, pero aún en el régimen por debajo de la monocapa,

se continúa manteniendo una distribución aleatoria de adsorbatos brillantes, sin observar ningún signo de crecimiento o formación de una capa ordenada.

En las imágenes más detalladas de la derecha [figuras 5.4(b) y 5.4(c)], se puede observar resolución intramolecular para una molécula de PTCDA sobre el *corner hole*. En ambas aparece una imagen típica, formada por cinco rayas perpendiculares al eje largo de la molécula, tanto para estados ocupados como para estados vacíos cercanos al nivel de Fermi. También es destacable la aparición de un brillo significativo mostrado por dos de los ad-átomos de las esquinas aledaños a la molécula [en el esquema 5.4(d), átomo de color rojo en el vértice superior de la semicelda inferior y su simétrico en el triángulo superior, respectivamente], siendo más prominente en la imagen de voltajes de muestra negativos.

De una comparación directa con los orbitales moleculares calculados previamente para el PTCDA aislado (figura 5.3), el único candidato a formar cinco rayas perpendiculares parece ser el LUMO+1. Por el contrario, el patrón de molécula con 5-rayas no parece conservarse para voltajes positivos altos, como puede apreciarse en las imágenes del panel 5.4(a), donde la molécula muestra un aspecto más parecido a formado por dos lóbulos cerrados.

Desde un punto de vista experimental, la aparición del LUMO+1, y no en todo caso del LUMO, en energías cercanas al nivel de Fermi estaría motivada por una fuerte transferencia de carga desde la superficie hacia la molécula. Sin embargo, aún en ese supuesto, no resulta evidente por qué se tendría que observar el LUMO+1 tan claramente. Primeramente porque de cálculos simples para moléculas aisladas se sabe que la distancia en energías entre el LUMO+1 y el LUMO+2 es muy pequeña ($\sim 0,05$ eV en LDA, ver tabla 5.1), lo que haría más esperable una contribución parcialmente dividida entre ambos a la corriente túnel para voltajes cercanos al nivel de Fermi. La combinación de los orbitales moleculares en las imágenes finales tendería a romper la simetría original del LUMO+1 (b_{1u}), ya que el LUMO+1 pertenece a una representación de simetría diferente (a_u). Otro hecho que tampoco se comprende de una manera sencilla es la transición hacia las imágenes en forma de lóbulos a voltajes positivos superiores. Estos nuevos patrones parecen formarse a partir de la imagen de 5-rayas, mediante el cierre de las cuatro más externas de dos en dos, pero también acompañada de

una pérdida de señal proveniente de la línea central.

5.4 Relajación sobre el *corner hole*

Bajo estas premisas experimentales se llevó a cabo la relajación de una molécula de PTCDA que yacía sobre la posición *corner hole* de la superficie de silicio. Existe una molécula por cada celda unidad de la reconstrucción 7×7 , esto equivale a un recubrimiento de una monocapa. Se ha preferido separar los detalles técnicos del cálculo en la última sección del capítulo (para una mayor referencia consultar la página 151). Sólo se comentará que el sistema conjunto está constituido por un total de 287 átomos en la celda unidad de la reconstrucción 7×7 . En el cálculo se utilizan condiciones periódicas de contorno, de forma que la distancia entre las imágenes vecinas es de 26,63 Å. Este gran valor hace que podamos considerar una molécula por celda unidad como representativa de un adsorbato aislado. Aún sabiendo de antemano el sitio de adsorción con precisión, el coste en tiempo de cálculo durante el proceso de relajación fue elevado, debido al gran tamaño del sistema.

Análisis estructural

En la figura 5.5 se muestran las posiciones finales del sistema adsorbido. Tras la relajación completa, la molécula permanece sobre la posición de *corner hole*, enlazándose a través de los oxígenos a cuatro de los ad-átomos de las esquinas. Estos átomos superficiales sufren una leve distorsión con respecto a sus posiciones originales, acercándose lateralmente hacia la molécula en su dirección transversal. El resto de las posiciones atómicas en la superficie no sufre cambios a destacar, y tampoco existe una gran reorganización para los átomos subsuperficiales de los ad-átomos. La distorsión resulta muy local, centrada en torno a los cuatro oxígenos más externos del PTCDA. Esto viene dado porque, anteriormente a la adsorción, ya existe una gran similitud entre las dimensiones de una molécula de PTCDA libre, $11,28 \text{ Å} \times 4,48 \text{ Å}$ (entre oxígenos), y las del rectángulo formado por los 4 ad-átomos en la superficie limpia, $11,48 \text{ Å} \times 6,63 \text{ Å}$. El tamaño total de la molécula

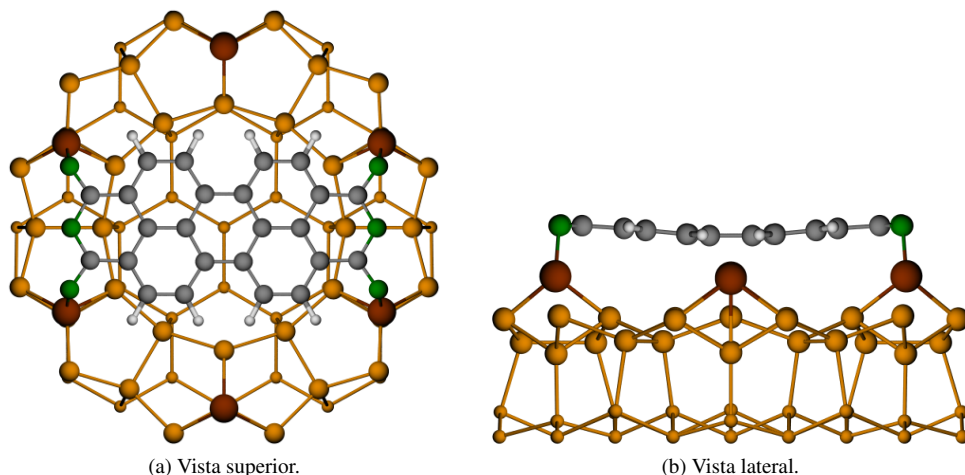


Figura 5.5: Configuración relajada de una molécula de PTCDA sobre el *corner hole* de la superficie Si(111)-(7×7). Por claridad, los ad-átomos se han coloreado con un tono más oscuro, tanto en ésta como en las posteriores figuras.

adsorbida apenas se modifica (no así sus enlaces internos, con variaciones de hasta ~8 %), y forma ahora un área de $11,29 \text{ \AA} \times 4,51 \text{ \AA}$, mientras que los ad-átomos en sus posiciones relajadas $11,53 \text{ \AA} \times 6,16 \text{ \AA}$. Los oxígenos que forman los enlaces se encuentran a una altura de $1,64 \text{ \AA}$ sobre los ad-átomos. Experimentalmente, se observan unas distancias de $\sim 10 \text{ \AA}$ entre las rayas más externas, teniendo las líneas más largas una longitud de $\sim 6 \text{ \AA}$.

En una visión lateral, sorprende la aparición de una molécula con una forma ligeramente combada hacia la superficie. Esta deformación se puede caracterizar a través del ángulo que se forma yendo por la diagonal que atraviesa dos átomos de oxígeno contrapuestos y pasando por el centroide del anillo de carbonos central, que resulta ser de unos $177,5^\circ$. Para entender esta geometría hay que tener en cuenta distintos posibles orígenes. Primeramente, que existieran dos conformaciones equivalentes en las que la curvatura fuera cóncava y convexa respectivamente, debido por ejemplo a tensiones longitudinales en la molécula adsorbida. Para ello bastaría con que la curvatura opuesta a la encontrada fuera un mínimo relativo de

la energía total. Este hecho además podría traer consecuencias en las simulaciones de STM, ya que dependiendo de la barrera de energía entre una y otra, se podría observar un promedio de las transiciones en el tiempo de medida característico del microscopio. Aunque el ángulo de desviación sea pequeño, supondría una diferencia en las alturas de los átomos centrales de unos 0,6 Å entre una y otra, que es fácilmente detectable por el microscopio.

Sin embargo, varios cálculos puntuales con SIESTA y la molécula en diferentes configuraciones dan lugar a una superficie de energía potencial con solamente un mínimo establecido. La posibilidad de una interacción específica del anillo central con algún enlace colgante de la superficie también es remota, ya que existe una distancia de 5,72 Å hasta alcanzar el más cercano, que es el átomo en el *corner hole* justo por debajo de ella. La curvatura en este caso no es más que un signo del conocido *error de superposición de base* en programas como SIESTA que utilizan bases localizadas. En otros casos, como PTCDA/Ag(111), se ha visto que este artefacto del cálculo es delicado y puede llevar a malinterpretaciones de los resultados obtenidos [41, 42]. La explicación es que la molécula, a falta de una buena descripción de su densidad electrónica a distancias alejadas, se acerca hacia los orbitales de la superficie, por medio de los cuales logra compensar artificialmente esa deficiencia, haciendo disminuir la energía total del sistema conjunto.

Aunque este tipo de efectos podrían corregirse, llevando a cabo procedimientos más cuidadosos en los que también se calcula cada sistema por separado, resulta complicado poder anticiparse a su aparición. En nuestro caso, se ha comprobado la dependencia con las bases locales relajando la geometría obtenida utilizando un programa de ondas planas [43]. En esta situación, la molécula permanece casi plana. Cabe decir que estos resultados se conocieron después de haber llevado a cabo todos los cálculos y simulaciones con SIESTA. De todas maneras, la curvatura dada por SIESTA es asumible, pero conviene tener en mente su presencia. Sus posibles efectos en los resultados se comentarán en las siguientes secciones.

En la figura 5.6 y la tabla 5.3 se muestran los cambios en la estructura atómica interna de la molécula. Se han distinguido de manera diferente los enlaces simétricos a su eje longitudinal, ya que cada oxígeno se enlaza a ad-átomos

Figura 5.6: Nomenclatura para los enlaces internos de una molécula de PTCDA relajada sobre la posición de *corner hole* de la superficie Si(111)-(7×7). Los enlaces impares están sobre las medias celdas *unfaulted*, mientras que los pares en las *faulted* [ver figura 5.4(d)]. Las distancias se resumen en la tabla 5.3.

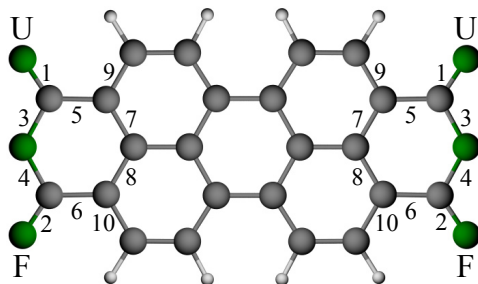


Tabla 5.3: Cambios en las distancias de enlace para la molécula de PTCDA adsorbida sobre silicio. Se sigue la notación de la figura 5.6. En la molécula libre la longitud de enlace C–C promedio es 1,40 Å.

Enlace	Molécula libre (Å)	Molécula adsorbida
1	1,22	+7,3 %
2	1,22	+7,6 %
3	1,40	–1,6 %
4	1,40	–1,8 %
5	1,45	–4,1 %
6	1,45	–4,2 %
7, 8	1,39	+0,9 %
9, 10	1,37	+2,8 %

distintos, *faulted* y *unfaulted* en cada caso. Aunque en nuestro cálculo original de la superficie limpia no se presentaba una gran diferencia de altura entre las dos semiceldas (debido a una falta de convergencia total limitada por el número de capas), esa leve asimetría también sigue presente en el adsorbato, y conviene discriminarla.

5.5 Estructura electrónica del sistema adsorbato/sustrato

Cuando se deposita la molécula sobre la superficie, los orbitales moleculares interactuarán con los estados en la superficie, para dar lugar a una nueva densidad

de estados del sistema total. En este aspecto, es común hablar de efectos como el de la transferencia de carga desde/hacia la molécula, observando por ello un corrimiento en energías de los orbitales moleculares originales. Hay que tener cuidado aquí con el lenguaje, ya que en el sistema conjunto, donde todos los estados están mezclados entre sí, ya no se puede referir a orbitales moleculares en sentido estricto. Sin embargo, resulta mucho más intuitivo mantener la visión de dos subsistemas en interacción y notar la forma en que se modifica la naturaleza molecular de los orbitales del adsorbato. De esta manera tendremos una idea y una relación muy directa del tipo de interacción con el sustrato. Para ello, la cantidad denominada *densidad proyectada de estados* resulta de gran utilidad, sobre todo si se proyecta directamente sobre los orbitales moleculares primitivos (ver la explicación en el apéndice D).

Densidad proyectada de estados

En la figura 5.7, se ha representado la PDOS sobre los orbitales HOMO, LUMO, LUMO+1 y LUMO+2 del PTCDA. Resulta inmediato confirmar la suposición propuesta por los experimentos, al ver como el LUMO original se ha llenado por completo, mientras que el LUMO+1 se encuentra medio vacío al nivel de Fermi. Esto se correspondería con una fuerte transferencia de carga neta desde la superficie de unos 2–3 electrones, a repartir entre los 4 oxígenos responsables del enlace con los silicios. Este desplazamiento rígido en energías parece estar presente para los estados ocupados, donde las distancias entre orbitales moleculares coinciden bien con las de la molécula aislada (HOMO–LUMO \sim 1–2 eV, LUMO–LUMO+1 \sim 1,25 eV). Para energías positivas, sin embargo, la pequeña separación original entre LUMO+1 y LUMO+2 se incrementa a \sim 0,25 eV.

La forma y disposición de los picos observados también es muy diferente entre sí. Los orbitales moleculares originalmente desocupados (LUMO, LUMO+1 y LUMO+2) se han ensanchado ligeramente, aunque mantienen su carácter molecular concentrado en energías. No ocurre lo mismo para el HOMO, que muestra una estructura muy distribuída en energías, indicando una fuerte interacción con los estados de la superficie. De hecho, ahora también existe una

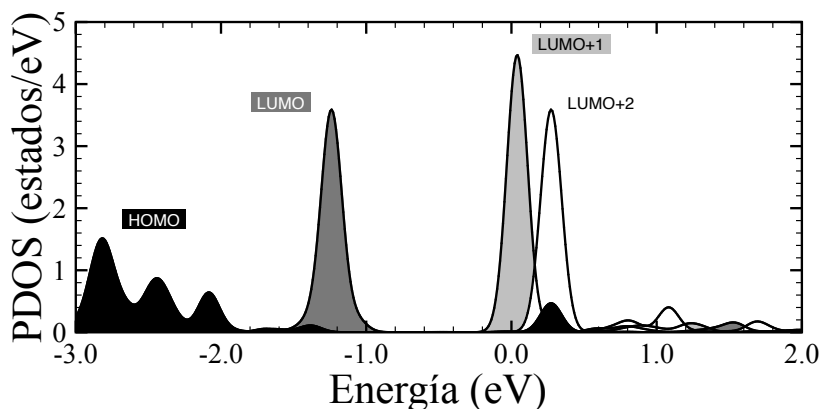


Figura 5.7: Las curvas sombreadas representan la densidad de estados proyectada (PDOS) del sistema PTCDA/Si(111)-(7×7) sobre el HOMO (negro), LUMO (gris oscuro), LUMO+1 (gris claro) y LUMO+2 (blanco), calculados para la molécula aislada en su configuración adsorbida. Se ha utilizado un ensanchamiento artificial de 0,1 eV. El cero de energías representa el nivel de Fermi.

apreciable componente desocupada del HOMO, cercana al nivel de Fermi, que podría interpretarse como un gran desdoblamiento, de unos 2–3 eV de energía. Otro orbital molecular que también presenta un desdoblamiento (de unos 0,75 eV) es el LUMO+2, como puede deducirse de una pequeña señal recogida por encima de ~1,0 eV.

Resulta interesante observar los dos efectos conjuntos, el de transferencia de carga y desdoblamiento de niveles, al aproximar la molécula desde el límite de no interacción con la superficie hasta cerca de su posición adsorbida. En la figura 5.8 se muestra la misma PDOS que en la figura 5.7, pero para diferentes alturas de adsorbato-sustrato, tomando como referencia cero las posiciones atómicas relajadas. En cada caso se realizó un cálculo puntual, sin relajar, en el que progresivamente se separaba el PTCDA desde su configuración relajada. En el límite en torno a 3 Å de separación se recupera una densidad de estados localizada, si bien la molécula aún se encuentra en una leve interacción con el sustrato (se empieza a cargar el LUMO), ya que no se recupera el nivel de Fermi para el PTCDA

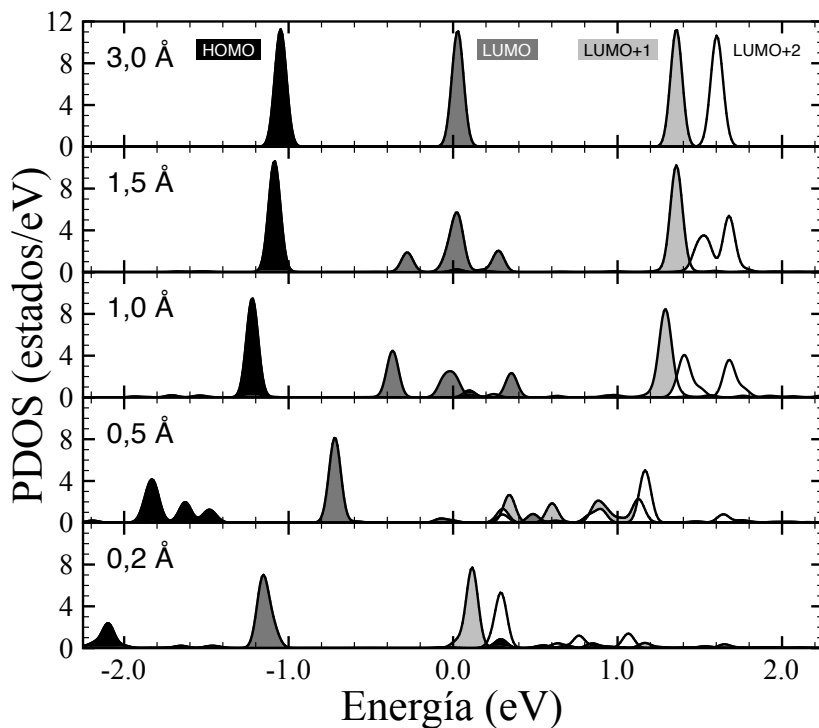


Figura 5.8: PDOS proyectada sobre cuatro de los orbitales moleculares del PTCDA, para distintas distancias con la superficie de silicio. Se ha utilizado un ensanchamiento artificial de 50 meV. Las energías se refieren a la E_F del sustrato.

aislado. Existen algunas diferencias al comparar con las energías calculadas anteriormente para la molécula libre, ya que en este caso se ha mantenido la estructura combada del adsorbato. A medida que acercamos la molécula, los orbitales moleculares comienzan a interactuar de manera muy específica con el sustrato, dando lugar a desdoblamiento incluso a distancias de 1,5 Å. Para separaciones menores ($\leq 1,0$ Å), se empieza a observar un desplazamiento rígido de los niveles hacia energías negativas, motivado por la transferencia de carga desde la superficie. También, en el gráfico para 1,0 Å, ya es apreciable el nacimiento de la componente vacía del HOMO muy cercana al nivel de Fermi. Este desdoblamiento

se hace progresivamente mayor, a medida también que el HOMO se mueve hacia energías menores, con lo que el resultado neto es que la componente desocupada no parezca desplazarse una gran cantidad. Para distancias mucho más cortas, resulta una mezcla compleja de estados distribuidos que cambian fuertemente con pequeñas variaciones en la separación, ya que la interacción comenzaría a jugar un papel más importante.

Desdoblamientos condicionados por simetría

Para intentar entender estas diferencias en la densidad de estados, y en concreto la componente vacía del HOMO, es necesario tener en cuenta principalmente dos ingredientes. Por un lado, cómo es la distribución de carga en la molécula para las regiones importantes en la interacción. Un estado con mayor densidad electrónica ahí sentiría de manera más importante la presencia del sustrato. En nuestro caso el enlace que se forma es muy local (se hablará un poco más sobre esto en la sección 5.7), y todos los orbitales moleculares presentados tienen una distribución de carga en torno a los cuatro oxígenos involucrados (ver de nuevo la figura 5.3), por lo que este argumento no debería causar grandes diferencias entre ellos.

Por otro lado, también es importante el número de estados de la superficie con peso en los ad-átomos que son accesibles para producir una rehibridización, así como sus simetrías. La figura 5.9 enseña la densidad de estados proyectada únicamente sobre los orbitales atómicos pertenecientes a los ad-átomos de enlace. La contribución fundamental proviene de los enlaces colgantes localizados cerca del nivel de Fermi, aunque también hay un peso apreciable, con una densidad ya más uniforme, para energías $\lesssim -1,0$ eV y por encima de $+1,0$ eV. En estas regiones son precisamente sobre las que caen tanto el HOMO como el LUMO+1 y LUMO+2 respectivamente, para el caso de una molécula aislada muy por encima de la superficie, como se representó en la figura 5.8.

La simetría también juega un papel importante, ya que los orbitales moleculares no se mezclarán con estados superficiales cuyo signo de la función de onda no coincida, al dar esto lugar a una integral de solape con valor estrictamente cero. En la figura 5.10 se expone la simetría para al menos cinco de los estados de

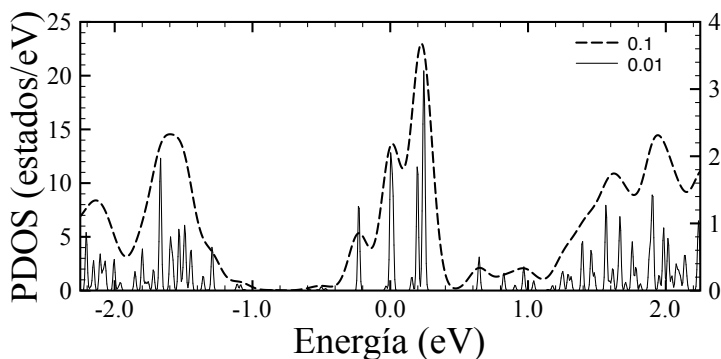


Figura 5.9: DOS de la superficie limpia de Si(111)-(7×7) proyectada sobre los cuatro ad-átomos de las esquinas que se enlazarán a la molécula de PTCDA. Se presentan las curvas utilizando un ensanchamiento artificial de 10 meV (línea continua, escala de la izquierda) y 0,1 eV (línea discontinua, escala derecha).

la superficie cercanos al nivel de Fermi. La distribución recuerda a los orbitales moleculares del benceno, aunque en este caso la correspondencia no resulta del todo completa, debido a la gran distancia entre ad-átomos vecinos, de 6,62 Å, lo que daría lugar a niveles de energía esencialmente atómicos. Se puede comparar su simetría con las respectivas de la molécula aislada en la figura 5.3, para una configuración plana. La estructura combada de la molécula adsorbida no afecta a este análisis, ya que las simetrías relevantes se mantienen. El nuevo grupo puntual de simetría para la molécula doblada es el C_{2v} , en el que tanto el HOMO como el LUMO+2 pertenecen a la misma representación (la a_2) mientras que el LUMO (b_2) y el LUMO+1 (a_1) recaen en otras dos diferentes. De la comparación se puede observar como el HOMO y el LUMO+2 (que son los que se desdoblan) son los más coincidentes (con las dos funciones de onda a 0,0 eV), mientras que el LUMO+1 no coincide con ninguno de ellos. El LUMO podría interaccionar con el estado a -0,23 eV, que posee la peculiaridad de tener también peso sobre los ad-átomos superior e inferior en la imagen. Estos átomos presentaban un brillo característico para ciertos potenciales en las imágenes de STM.

De la compleja densidad local de estados observada se puede concluir que es

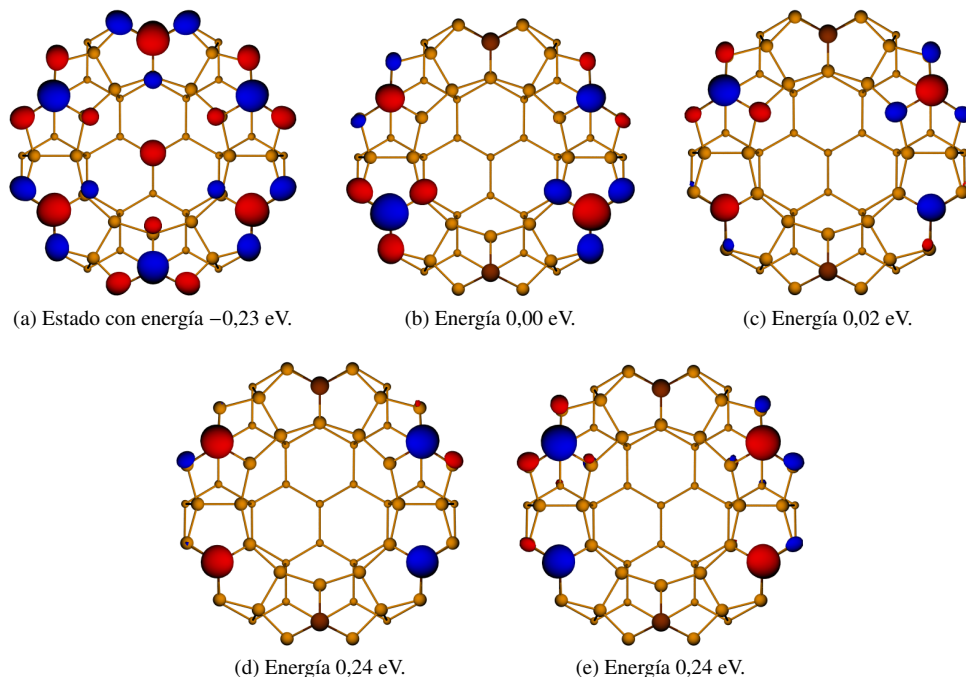


Figura 5.10: Representación espacial de los estados de la superficie Si(111)-(7×7) alrededor del nivel de Fermi con distribución de carga sobre los 4 ad-átomos considerados. Se diferencia el signo de la función de onda con los colores rojo y azul.

de esperar imágenes de STM parecidas al LUMO+1 (patrón de 5-rayas) para un amplio rango de voltajes *bias* negativos. No obstante, no se puede asegurar lo mismo para estados desocupados, ya que las contribuciones parciales del HOMO o el LUMO+2, sumado a la densidad de estados de la punta, podrían cambiar radicalmente la imagen obtenida.

Una vez comprobado teóricamente que el LUMO+1 se encuentra al nivel de Fermi, la principal incógnita en los experimentos consiste en explicar la transición a las imágenes a voltajes positivos, teniendo en cuenta esta PDOS, así como los posibles efectos de la punta.

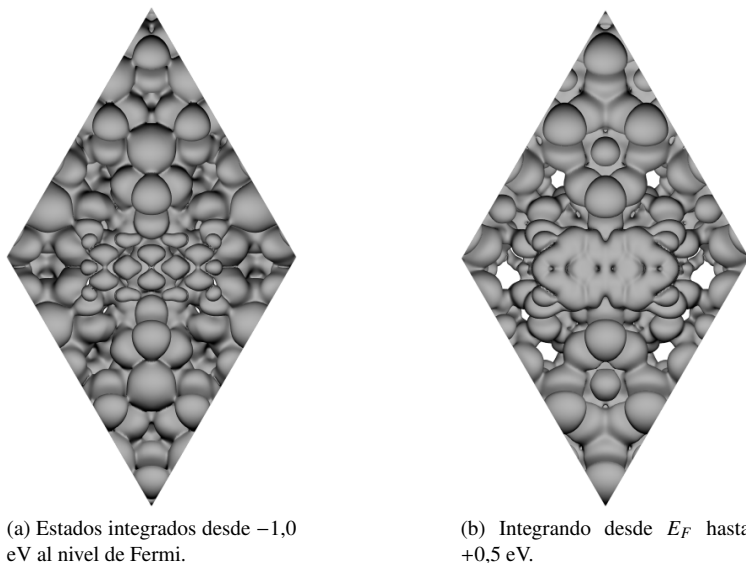


Figura 5.11: Representación espacial de las isosuperficies de densidad local de estados, LDOS, integradas para estados llenos ($-1,0$ eV) y vacíos ($+0,5$ eV) en el sistema adsorbido.

5.6 Topografías de STM

Imágenes tipo Tersoff-Hamann

De la densidad local de estados del sistema conjunto, LDOS, integrada desde el nivel de Fermi hasta cierta energía se puede tener una idea del aspecto de las imágenes de STM. En la aproximación de Tersoff-Hamann esta cantidad sería proporcional a la corriente túnel [44]. Para una comparación directa con las imágenes experimentales, se ha representado en la figura 5.11 la LDOS integrada para estados llenos y desocupados. Como se anticipó en la sección anterior, de la imagen de estados ocupados se infiere un patrón equivalente al LUMO+1, con un parecido bastante razonable a los datos experimentales, al menos para la región del adsorbato. La muestra de silicio, sin embargo, presenta un aspecto no comparable con las medidas, un hecho anteriormente ya conocido.

No sucede lo mismo con la representación para imágenes de estados vacíos. En este caso, la imagen obtenida es una mezcla principalmente de los picos de densidad del LUMO+1 y LUMO+2. La imagen observada no coincide en simetría ni forma con las experimentales de 5-rayas o en forma de lóbulos. Conviene aclarar que, aunque este tipo de imágenes suele depender en ocasiones del valor para la isosuperficie escogido, en nuestro caso se obtienen las mismas figuras al hacerlo variar en todo el rango de parámetros razonables.

De estos resultados se puede concluir que una imagen de LDOS no representa fielmente a los experimentos para voltajes *bias* positivos mayores a $\sim +0,25$ eV. En esta zona de energías habría que considerar efectos cruciales, como la densidad de estados de la punta o la probabilidad de túnel hacia los estados moleculares. Esta última depende en gran medida de la distribución espacial del orbital, por lo que la componente vacía del HOMO, con una punta adecuada, podría llegar a contribuir más intensamente a la corriente, algo que en las imágenes Tersoff-Hamann no se trata rigurosamente.

Simulación con punta de silicio

Motivados por las discrepancias en la sección anterior para estados vacíos, se realizaron simulaciones de imágenes de STM siguiendo el método propuesto en el capítulo 2. Aunque otros autores que han estudiado sistemas parecidos, como por ejemplo benceno sobre Si(100) [45], han notado que una punta de tungsteno W(100) podría proporcionar más contraste que una terminada con silicio, para nuestras simulaciones se escogió el mismo tipo de punta utilizada con éxito para la superficie limpia de Si(111)-(7×7), ya que el método de preparación de la punta experimental, así como su posterior tratamiento de modelado sobre la superficie (mediante una leve indentación), fueron también los mismos. La punta consiste pues en un agrupamiento de átomos de silicio, y se encuentra representada en la figura 3.8.

La figura 5.12 muestra la comparación entre resultados experimentales y teóricos. A primera vista existe un buen acuerdo cualitativo a todos los voltajes, si bien con ciertos matices que se comentarán a continuación. En la simulación a $-1,0$

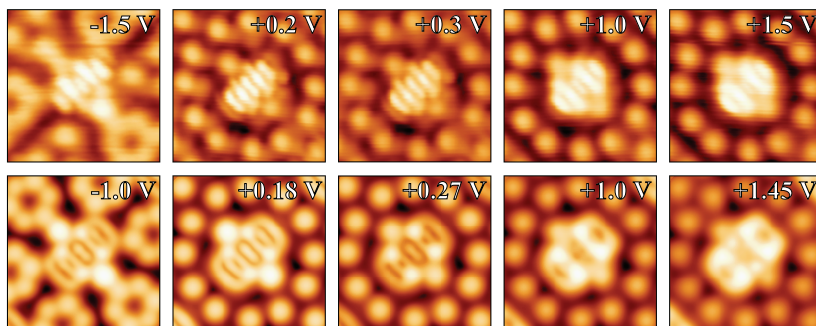


Figura 5.12: Comparación entre imágenes de STM experimentales (paneles superiores) y simuladas (paneles inferiores) de una molécula de PTCDA adsorbida sobre la posición *corner hole* de la reconstrucción Si(111)-(7×7), para diferentes voltajes *bias*. La corriente túnel es 0,13 nA. El tamaño de todas las imágenes es de 3,2×3,2 nm².

V, aparece una resolución intramolecular en forma de líneas perpendiculares a la molécula, al igual que en todas las imágenes experimentales de estados ocupados, barridas hasta voltajes de $-1,5$ V.

Existe, sin embargo, una diferencia en el número de rayas observadas. Aunque la distancia entre las más internas, medidas a través de perfiles topográficos a lo largo de la molécula, coinciden con las separaciones encontradas experimentalmente, en la teoría siempre están presentes 2 rayas externas adicionales, atribuibles a los oxígenos de los grupos funcionales. Conviene notar que en algunas imágenes experimentales sí se ha llegado a ver una sexta raya, pero esta situación tiene una baja reproducibilidad. Por el contrario, también se reproduce otro aspecto importante, que es el brillo especial que presentan los ad-átomos no enlazados directamente al PTCDA, y no sólo en esta imagen, sino también para diferentes voltajes seleccionados. En la simulación también se observa una superficie de silicio con un contraste mayor que la experimental, y la altura aparente entre sustrato y molécula se muestra muy baja. Sobre estas discrepancias se hablará más adelante. Esta imagen para estados ocupados se ha tomado como característica para un amplio rango de energías por debajo de E_F , hasta los dominios en que el LUMO pueda tener una contribución apreciable.

Para voltajes *bias* positivos, se ven dos tipos de imágenes distintas en los experimentos. Cerca del nivel de Fermi las medidas son muy parecidas a las imágenes de estados ocupados (la imagen experimental a +0,2 V fue el voltaje más bajo para el que se mantenían unas condiciones de túnel estables), salvo por el cambio que ocurre en la superficie de silicio. En los experimentos se vuelven a ver 5-rayas claramente definidas perpendiculares a la molécula, esta vez con más calidad, lo que se reproduce también en las simulaciones en las mismas condiciones que para estados llenos. A medida que el voltaje aumenta, en torno a valores de +0,8 V y superiores, el aspecto de las imágenes experimentales cambia. En los patrones observados, la raya central aparece mucho menos marcada (o casi no aparece) en relación a las vecinas, y las más externas se muestran cada vez más intensas a la vez que formando una especie de óvalo. Este tipo de imagen se mantiene hasta los más altos valores de voltaje aplicados, aproximadamente +2,2 V.

En los cálculos con una punta de silicio se reproducen ambos aspectos claramente, pérdida de intensidad en la zona central de la molécula acompañada de líneas externas cerradas. Esta misma tendencia, no explicable con argumentos en base a la LDOS, sugiere que la punta representa un factor importante en este caso, por el cual se está favoreciendo el túnel hacia las componentes de la densidad de estados con peso en el HOMO. De hecho, sorprendentemente se puede ver como las imágenes para esos estados vacíos se parecen mucho más a una mezcla lineal de los orbitales HOMO y LUMO+1 que a la esperable combinación de los casi degenerados LUMO+1 y LUMO+2. Es necesario, por tanto, incluir esa componente vacía del HOMO en las simulaciones para conseguir una reproducción fiel con los experimentos.

La riqueza en las imágenes observadas es interesante por sí misma. En este tipo de sistemas, no es muy común obtener desviaciones tan marcadas con respecto a los orbitales moleculares libres, y menos aún para voltajes pequeños. La razón es que el *gap* HOMO–LUMO suele ser bastante grande, así como también las separaciones LUMO–LUMO+1, etc. Efectos como transferencias de carga hacia la molécula suelen dejar al LUMO al nivel de Fermi, dominando el aspecto de las imágenes túnel hasta valores altos de voltaje (tanto positivos como negativos), donde contribuyan el HOMO y el LUMO+1. En nuestro caso se da

Tabla 5.4: Efecto de la deposición de una monocapa de PTCDA sobre la función de trabajo para los casos de Ag(111) y Au(111) [46]. Las funciones de trabajo de las superficies limpias están tomadas de la referencia [47].

Plata	ϕ (eV)	Oro	ϕ (eV)
Ag(111)	4,74	Au(111)	5,31
Ag(110)	4,52	Au(110)	5,37
Ag(100)	4,64	Au(100)	5,47
PTCDA/Ag(111)	4,9	PTCDA/Au(111)	4,8

la coincidencia de varios elementos simultáneos: (i) una fuerte transferencia de carga, que posiciona el LUMO+1 al nivel de Fermi, (ii) una casi degeneración del LUMO con el LUMO+2, y (iii) un desdoblamiento acusado del HOMO hacia estados vacíos.

La importancia de Σ en superficies con adsorbatos

Como detalle más técnico, cabe destacar que el parámetro r_s , utilizado para la elección de la isosuperficie donde se integran los elementos de matriz de túnel, ha resultado bastante sensible en la presente simulación. Valores en torno a $r_s = 8$, que para la superficie limpia de Si(111)-(7×7) daban buenos resultados, aquí no mostraban ninguna resolución intramolecular para el PTCDA. Se deben elegir valores mucho menores, en los que la densidad electrónica sea mayor, para poder observar con claridad imágenes formadas por líneas perpendiculares al eje de la molécula.

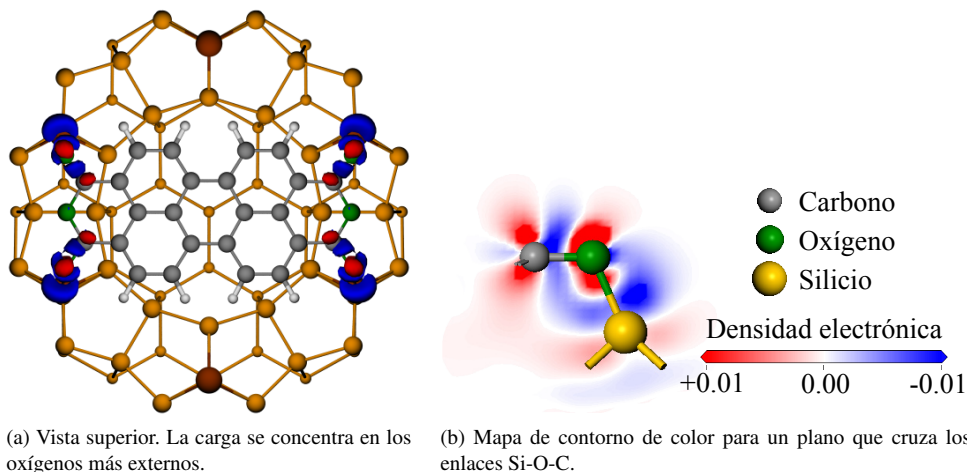
La explicación está probablemente relacionada con la modificación de la función de trabajo que existe cuando el adsorbato está presente. En la tabla 5.4 se resumen algunos valores para el cambio promedio debido a la deposición de una monocapa de PTCDA sobre metales típicos. Para el caso del oro es un cambio relevante, de más de medio eV. En todas nuestras simulaciones, el valor de esta función de trabajo se fija de antemano a una cantidad razonable para el sustrato,

alrededor de los 5 eV. Mientras que la elección de diferentes valores absolutos para superficies limpias generalmente da lugar a perfiles topográficos desplazados los unos con respecto a otros (pero sin cambios sustanciales con respecto a las alturas relativas), las modificaciones que realiza el adsorbato se producen de manera diferente, ya que tienen un carácter muy local, por tanto de forma aún más acusada si se estudia una molécula aislada. En esta situación, el desplazamiento en alturas podría no ser simplemente rígido, modificando las alturas relativas en las imágenes finales. Este hecho no puede ser tenido en cuenta en su totalidad en nuestro método de cálculo de la corriente túnel, por construcción. Las contrapartidas esperables para paliar estos efectos son la necesidad de una elección fina de r_s , junto con la interpretación de alturas aparentes menos fiables.

En nuestro caso concreto de PTCDA/Si(111) existen además dos limitaciones técnicas adicionales, junto con un efecto físico presente. Las primeras tienen que ver con la descripción de la Si(111)-(7×7), por medio de cuatro capas de volumen, que se ha comprobado no es una estructura completamente relajada [48], y con la estructura combada del PTCDA, que tendería a mostrar pequeños cambios de contraste. La segunda consiste en la relación que existe entre la función de trabajo y la transferencia de carga hacia el PTCDA. En una descripción simplificada, a medida que esa transferencia sea mayor, el dipolo superficial debería modificarse, dando lugar a considerables incrementos locales en la función de trabajo. Aunque el efecto de la carga hacia el LUMO y LUMO+1 se pueda ver levemente compensado por una donación inversa hacia el HOMO, la molécula realmente posee una carga neta apreciable. A pesar de ello, por ejemplo en las simulaciones a potenciales positivos de punta-muestra sí se consigue una altura aparente adsorbato-sustrato próxima a la experimental, por lo que es posible una comparación de las simulaciones con los experimentos a un nivel muy detallado.

5.7 Caracterización del enlace Si-O-C

Del análisis de las densidades de estados, la interacción entre la molécula y la superficie de silicio se ha descrito como fuerte y muy específica, lo que favorece



(a) Vista superior. La carga se concentra en los oxígenos más externos.

(b) Mapa de contorno de color para un plano que cruza los enlaces Si-O-C.

Figura 5.13: Densidad electrónica inducida por la interacción, $\delta\rho$. Las isosuperficies de densidad a $\pm 0,01$ electrones/Bohr³ están codificadas en rojo/azul.

la elección tan selectiva del sitio de adsorción. No obstante, no se ha cuantificado en detalle la distribución de la carga en los enlaces del sistema adsorbido, lo que también daría una idea muy clara del tipo de interacción.

La figura 5.13 muestra la representación de la densidad de carga inducida, esto es, los cambios en la densidad electrónica debidos a la interacción de la molécula y la superficie, definida como $\delta\rho = \rho_{\text{tot}} - (\rho_{\text{ads}} + \rho_{\text{sust}})$, donde ρ_{tot} es la densidad autoconsistente para el sistema compuesto relajado y ρ_{ads} , ρ_{sust} las correspondientes para las partes aisladas calculadas en las posiciones fijas de la estructura relajada. En la figura se ve una clara reorganización muy localizada de la carga, en torno a los oxígenos responsables del enlace con la superficie. Aparece una carga negativa neta (color rojo) tanto en los oxígenos como en los carbonos que los unen a la molécula, a la vez que una distribución de ausencia de carga electrónica (azul) más extendida, pero con gran presencia en las inmediaciones de los átomos de silicio. Esta última apreciación se puede observar también en el panel (b), para un mapa de contorno de color que cruza a través de uno de los enlaces, donde se muestra la perturbación que provoca el oxígeno. El átomo de O aparece completamente cargado, aunque parte de la carga llega a distribuirse al orbital π de los carbonos más cercanos.

Estas imágenes corroboran el hecho de que el enlace Si-O-C formado es un enlace fuerte, caracterizable como parcialmente iónico.

5.8 Conclusiones

A raíz de los datos experimentales de imágenes de STM con estructura submolecular, se ha confirmado con cálculos de primeros principios que la molécula de PTCDA encuentra un buen punto de anclaje en la posición de adsorción del *corner hole* de la reconstrucción de la superficie Si(111)-(7×7). Se ha encontrado una distribución muy compleja de la densidad de estados correspondiente a orbitales moleculares para la molécula adsorbida, que no se puede entender como un simple desplazamiento rígido de los orbitales moleculares originales en la molécula libre. Por el contrario, los cálculos *ab initio* muestran grandes desdoblamientos de estos orbitales, que contribuyen de una manera compleja a la corriente túnel. El favorecimiento de estos desdoblamientos para ciertos orbitales moleculares se pueden interpretar mediante argumentos de simetría de las funciones de onda de la superficie. La simulación de imágenes de STM con una punta realista se hace imprescindible para entender los experimentos a estados vacíos, donde una descripción del tipo Tersoff-Hamann se encuentra muy limitada incluso cualitativamente. De todos estos resultados se sigue que hay una alta transferencia de carga hacia la molécula y que su distribución espacial es muy local, en torno a los oxígenos del grupo carboxil, dando lugar a un fuerte enlace de tipo parcialmente iónico.

Detalles del cálculo

Los cálculos se realizaron con SIESTA [14, 49], tanto para la molécula aislada como para el sistema combinado PTCDA/Si(111)-(7×7). Se empleó la aproximación de densidad local (LDA) para el funcional de canje-correlación. El tamaño de la base corresponde a una doble- ζ con un canal adicional de polarización. Se han usado bases optimizadas en el esquema propuesto en la

referencia [50]. Así, para el silicio se usa una base con un parámetro de presión ficticia de 0.6 GPa (el parámetro de red es 5,38 Å). Para los elementos químicos en el PTCDA se han usado los siguientes sistemas de referencia: una base para el carbono optimizada en la estructura del grafito, para el oxígeno una base optimizada en O₂ con un valor de presión de 0,4 GPa y para el hidrógeno aquella optimizada en H₂ con 0,2 GPa de presión. Se ha usado un valor de corte de 100 Ry en energía para las integrales que se realizar sobre el espacio real y debido a la gran celda unidad de la superficie, sólo se ha utilizado un punto- k ($k = \Gamma$) para representar ciertas cantidades en el espacio recíproco, con la seguridad de no introducir un gran error en la energía total. Durante las relajaciones, todos los átomos se dejaron mover hasta que la máxima fuerza residual estuviera por debajo de 0,02 eV/Å. La muestra se modelizó de igual modo que en la sección 4.1, utilizando 4 capas de átomos de silicio más la capa saturadora de H, y dejando fijas las dos capas inferiores. Se dejó un espacio de vacío en la dirección perpendicular a la superficie de 3 veces el valor de la constante de red.

Bibliografía

- [1] C. D. DIMITRAKOPOULOS y D. J. MASCARO, Organic thin-film transistors: A review of recent advances, *IBM Journal of Research & Development* **45**, 11–47 (2001).
- [2] S. R. FORREST, The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic, *Nature* **428**, 911 (2004).
- [3] S. R. FORREST, Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques, *Chem. Rev.* **97**, 1793–1896 (1997).
- [4] J. MÁÑDEZ, R. CAILLARD, G. OTERO, N.ÑICOARA, y J. A. MARTÁN-GAGO, Nanostructured Organic Material: From Molecular Chains to Organic Nanodots, *Advanced Materials* **18**, 2048–2052 (2006).
- [5] S. MÖLLER, C. PERLOV, W. JACKSON, C. TAUSSIG, y S. R. FORREST, A polymer/semiconductor write-once read-many-times memory, *Nature* **426**, 166 (2003).
- [6] H. ISHII, K. SUGIYAMA, E. ITO, y K. SEKI, Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces, *Advanced Materials* **11**, 605–625 (1999).
- [7] M. EREMTCHENKO, J. A. SCHAEFER, y F. S. TAUTZ, Understanding and tuning the epitaxy of large aromatic adsorbates by molecular design, *Nature* **425**, 602 (2003).

- [8] N. KARL y J. MARKTANNER, Structural order and photoelectric properties of organic thin films, *Molecular Crystals & Liquid Crystals* **315**, 163–168 (1998).
- [9] I. G. HILL, A. KAHN, Z. G. SOOS, y J. R. A. PASCAL, Charge-separation energy in films of π -conjugated organic molecules, *Chemical Physics Letters* **327**, 181 (2000).
- [10] M. MÖBUS, N. KARL, y T. KOBAYASHI, Structure of perylene-tetracarboxylic-dianhydride thin films on alkali halide crystal substrates, *Journal of Crystal Growth* **116**, 495–504 (1992).
- [11] B. KRAUSE, *Growth and Structure of the Organic Molecule PTCDA on Ag(111)*, Tesis Doctoral, Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Universität Stuttgart, 2002.
- [12] A. I. KITAIGORODSKY, *Physical Chemistry: Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, 1973.
- [13] C. I. WU, Y. HIROSE, H. SIRRINGHAUS, y A. KAHN, Electron-hole interaction energy in the organic molecular semiconductor PTCDA, *Chemical Physics Letters* **272**, 43–47 (1997).
- [14] J. M. SOLER, E. ARTACHO, J. D. GALE, A. GARCÍA, J. JUNQUERA, P. ORDEJÓN, y D. SÁNCHEZ-PORTAL, The SIESTA method for ab initio order- N materials simulation, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 2745–2779 (2002), ver también <http://www.uam.es/siesta>.
- [15] J. P. PERDEW y A. ZUNGER, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical Review B* **23**, 5048–5079 (1981).
- [16] S. KERA, H. SETOYAMA, M. ONOUE, K. K. OKUDAIRA, Y. HARADA, y N. UENO, Origin of indium-[perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride] interface states studied by outermost surface spectroscopy using metastable atoms, *Physical Review B* **63**, 115204 (2001).
- [17] E. UMBACH, Characterization of organic overlayers on well-defined substrates, *Progress in Surface Science* **35**, 113–127 (1990).
- [18] T. SCHMITZ-HÜBSCH, T. FRITZ, F. SELLAM, R. STAUB, y K. LEO, Epitaxial growth of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride on Au(111): A STM and RHEED study, *Physical Review B* **55**, 7972–7976 (1997).
- [19] C. SEIDEL, C. AWATER, X. D. LIU, R. ELLERBRAKE, y H. FUCHS, A combined STM, LEED and molecular modelling study of PTCDA grown on Ag(110), *Surface Science* **371**, 123–130 (1997).
- [20] P. FENTER, F. SCHREIBER, L. ZHOU, P. EISENBERGER, y S. R. FORREST, In situ studies of morphology, strain, and growth modes of a molecular organic thin film, *Physical Review B* **56**, 3046–3053 (1997).
- [21] E. UMBACH, K. GLÖCKLER, y M. SOKOLOWSKI, Surface “architecture” with large organic molecules: interface order and epitaxy, *Surface Science* **402**, 20 (1998).
- [22] I. CHIZHOV, A. KAHN, y G. SCOLLES, Initial growth of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) on Au(111): a scanning tunneling microscopy study, **208**, 449–458 (2000).
- [23] S. MANNSFELD, M. TOERKER, T. SCHMITZ-HÜBSCH, F. SELLAM, T. FRITZ, y K. LEO, Combined LEED and STM study of PTCDA growth on reconstructed Au(1 1 1) and Au(1 0 0) single crystals, *Organic Electronics* **2**, 121 (2001).
- [24] B. KRAUSE, A. C. DÜRR, K. RITLEY, F. SCHREIBER, H. DOSCH, y D. SMILGIES, Structure and growth morphology of an archetypal system for organic epitaxy: PTCDA on Ag(111), *Physical Review B* **66**, 235404 (2002).

- [25] F. S. TAUTZ, M. EREMTCHENKO, J. A. SCHAEFER, M. SOKOLOWSKI, V. SHKLOVER, K. GLÖCKLER, y E. UMBACH, A comparison of the chemisorption behaviour of PTCDA on different Ag surfaces, *Surface Science* **502-503**, 176–184 (2002).
- [26] M. STÖHR, M. GABRIEL, y R. MÖLLER, Investigation of the growth of PTCDA on Cu(110): an STM study, *Surface Science* **507-510**, 330–334 (2002).
- [27] L. KILIAN, E. UMBACH, y M. SOKOLOWSKI, Molecular beam epitaxy of organic films investigated by high resolution low energy electron diffraction (SPA-LEED): 3,4,9,10-perylenetetracarboxylicacid-dianhydride (PTCDA) on Ag(1 1 1), *Surface Science* **573**, 359–378 (2004).
- [28] T. WAGNER, A. BANNANI, C. BOBISCH, H. KARACUBAN, M. STÖHR, M. GABRIEL, y R. MÖLLER, Growth of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride crystallites on noble metal surfaces, *Organic Electronics* **5**, 35–43 (2004).
- [29] M. EREMTCHENKO, D. BAUER, J. A. SCHAEFER, y F. S. TAUTZ, Polycyclic aromates on close-packed metal surfaces: functionalization, molecular chemisorption and organic epitaxy, **6**, 4 (2004).
- [30] D. BRAUN, A. SCHIRMEISEN, y H. FUCHS, Molecular growth and sub-molecular resolution of a thin multilayer of PTCDA on Ag(1 1 0) observed by scanning tunneling microscopy, *Surface Science* **575**, 3–11 (2005).
- [31] S. K. M. HENZE, O. BAUER, T.-L. LEE, M. SOKOLOWSKI, y F. S. TAUTZ, Vertical bonding distances of PTCDA on Au(1 1 1) and Ag(1 1 1): Relation to the bonding type, *Surface Science* **601**, 1566–1573 (2007).
- [32] A. KOMA, Molecular beam epitaxial growth of organic thin films, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **30**, 129–152 (1995).
- [33] D. E. HOOKS, T. FRITZ, y M. D. WARD, Epitaxy and molecular organization on solid substrates, *Advanced Materials* **13**, 227–241 (2001).
- [34] Y. HIROSE, S. R. FORREST, y A. KAHN, Quasiepitaxial growth of the organic molecular semiconductor 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride, *Physical Review B* **52**, 14040–14047 (1995).
- [35] N.ÑICOARA, I. CERRILLO, D. XUEMING, J. M. GARCÍA, B. GARCÍA, C. GÓMEZ-NAVARRO, J. MÉNDEZ, y A. M. BARÓ, Preparation and passivation of GaAs(001) surfaces for growing organic molecules, *Nanotechnology* **13**, 352–356 (2002).
- [36] N.ÑICOARA, O. CUSTANCE, D. GRANADOS, J. M. GARCÍA, J. M. GÓMEZ-RODRÍGUEZ, A. M. BARÓ, y J. MÉNDEZ, Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy on organic PTCDA films deposited on sulfur passivated GaAs(001), *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, S2619–S2629 (2003).
- [37] R. J. HAMERS, J. S. HOVIS, C. M. GREENLIEF, y D. F. PADOWITZ, Scanning Tunneling Microscopy of Organic Molecules and Monolayers on Silicon and Germanium (001) Surfaces, *Japanese Journal of Applied Physics* **38**, 3879–3887 (1999).
- [38] T. SOUBIRON, F. VAURETTE, J.ÑYS, B. GRANDIDIER, X. WALLART, y D. STIÃ©VENARD, Molecular interactions of PTCDA on Si(100), *Surface Science* **581**, 178–188 (2005).

- [39] J. REPP, G. MEYER, S. M. STOJKOVIC, A. GOURDON, y C. JOACHIM, Molecules on Insulating Films: Scanning-Tunneling Microscopy Imaging of Individual Molecular Orbitals, *Physical Review Letters* **94**, 026803 (2005).
- [40] A. DAS, G. SALVAN, T. U. KAMPEN, W. HOYER, y D. R. T. ZAHN, Influence of substrate surfaces on the growth of organic films, *Applied Surface Science* **212**, 433–437 (2003).
- [41] A. HAUSCHILD, K. KARKI, B. C. C. COWIE, M. ROHLFING, F. S. TAUTZ, y M. SOKOLOWSKI, Molecular Distortions and Chemical Bonding of a Large π -Conjugated Molecule on a Metal Surface, *Physical Review Letters* **94**, 036106 (2005).
- [42] R. RURALI, N. LORENTE, y P. ORDEJÓN, Comment on “Molecular Distortions and Chemical Bonding of a Large π -Conjugated Molecule on a Metal Surface”, *Physical Review Letters* **95**, 209601 (2005).
- [43] N. LORENTE, Relajación usando VASP. Comunicación privada.
- [44] J. TERSOFF y D. R. HAMANN, Theory of the scanning tunneling microscope, *Physical Review B* **31**, 805–813 (1985).
- [45] W. A. HOFER, A. J. FISHER, G. P. LOPINSKI, y R. A. WOLKOW, Benzene on silicon: combining STM experiments with first principles studies, *Surface Science* **482-485**, 1181–1185 (2001).
- [46] Y. ZOU, L. KILIAN, A. SCHÖLL, T. SCHMIDT, R. FINK, y E. UMBACH, Chemical bonding of PTCDa on Ag surfaces and the formation of interface states, *Surface Science* **600**, 1240 (2006).
- [47] S. HÜFNER, *Photoelectron spectroscopy, principles and applications*, Springer, tercera edición, 2003.
- [48] S. H. KE, T. UDA, y K. TERAKURA, Surface topography of the Si(111)-(7×7) reconstruction, *Physical Review B* **62**, 15319 (2000).
- [49] P. ORDEJÓN, E. ARTACHO, y J. M. SOLER, Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems, *Physical Review B* **53**, R10441–R10444 (1996).
- [50] E. ANGLADA, J. M. SOLER, J. JUNQUERA, y E. ARTACHO, Systematic generation of finite-range atomic basis sets for linear-scaling calculations, *Physical Review B* **66**, 205101 (2002).

FORMACIÓN Y ESTABILIDAD DE AGREGADOS ATÓMICOS DE Pb SOBRE Si(111)-(7×7)

La existencia de nanoestructuras ordenadas sobre sustratos semiconductores está presente en las primeras etapas de crecimiento de algunos metales sobre superficies como la Si(111)-(7×7). En uno de estos primeros trabajos [1], centrado sobre el proceso de adsorción de átomos de litio, ya se exponen algunas importantes características: (i) preferencia a formar trímeros, principalmente sobre la semicelda *faulted*, (ii) posibilidad de obtener agregados atómicos de mayor tamaño (6 y 9 átomos) en función del recubrimiento, y (iii) posible existencia de intercambios sustitucionales entre el Li y ad-átomos de silicio. Estructuras de este tipo, autoorganizadas a escala nanoscópica y con capacidad de ser manipuladas, presentan un enorme potencial de aplicación para la mejora de dispositivos electrónicos [2, 3].

La literatura es abundante en elementos estudiados sobre estos sustratos. En la mayoría de los experimentos, los fenómenos de adsorción y difusión de átomos se investigan mediante STM. Esta técnica está especialmente indicada por la excepcional localidad que presentan sus medidas. Más recientemente, también es posible encontrar estudios de la estructura detallada de agregados atómicos con AFM en el régimen de no contacto (nc-AFM) [4]. Con STM, sin embargo, la interpretación de las imágenes medidas ha de hacerse con cautela. Por ello es común encontrar estos experimentos combinados con cálculos de primeros principios sobre modelos para los agregados, que sirvan de soporte adicional a las

medidas.

El crecimiento de los *clusters* puede llegar a ser muy delicado, exigiendo condiciones experimentales muy específicas. En algunos casos, estas estructuras prácticamente son provocadas, por ejemplo mediante la participación de otro material sobre una superficie cubierta de metal, como con los agregados de Ag sobre Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag inducidos por la adsorción de hidrógeno [5, 6], o haciendo uso de la reactividad con un determinado elemento, por ejemplo el Co sobre la Si(111)-(7 \times 7) sirve para liberar átomos de Si que se recombinan en la superficie formando dímeros o agregados con él [7]. La aparición de agregados atómicos también puede estar mediada por la temperatura. En el trabajo de Parikh *et al.* [8], se utiliza una técnica de calentamiento de la superficie, el *annealing*, para conseguir introducir impurezas de metal sobre la reconstrucción 7 \times 7, consiguiendo así agregados que presentan una forma de anillo. En estos conglomerados de átomos, el elemento metálico sustituye una posición de un átomo de silicio superficial, rodeándose por 6 átomos de silicio en una configuración de enlace poco usual. Parikh *et al.* encuentran que esta estructura sucede para Fe, Co, Ni, Pd, Pt e Ir, pero no para Ti, W, Cu o Ag.

En estudios de crecimiento a muy bajos recubrimientos, la observación de estructuras metálicas de tamaño nanométrico sobre la reconstrucción Si(111)-(7 \times 7) es relativamente reciente. Estos trabajos abarcan metales alcalinos como Li, Na, K y Cs [9, 10]. Entre elementos de esta familia ya existen diferencias en las estructuras observadas, por ejemplo, el litio tiende a formar *clusters* mágicos cuya densidad crece proporcionalmente con el recubrimiento, mientras que para el Na los agregados sólo aparecen por encima de 0,08 monocapas de material. La dependencia de su movilidad por la superficie con la temperatura (estos átomos tienden a difundir incluso a temperatura ambiente), también cambia de una especie a otra. En metales nobles, se han estudiado casos como el oro [11] o la plata [12]. En este último se identifican estructuras estables formadas por 6 átomos, junto con su preferencia de ocupación en el sustrato. Para el Au el sitio de adsorción exclusivo es en la semicelda *faulted* de la reconstrucción, una característica que se repite muy a menudo para muchas especies químicas, y que ha tratado de explicarse en base a un argumento universal [13], relacionado con las interacciones no locales

entre adsorbatos mediadas por la influencia de la relajación superficial. Entre otros metales estudiados se podrían citar el manganeso [14, 15], el zinc [16] (donde se observan trímeros sobre ambas semiceldas de la superficie), o elementos menos comunes como el ytrio [17]. También se contemplan elementos del grupo III, como el Al [18, 19], Ga [3, 19], In [19–22] y Tl [2], y del grupo IV, como el propio Si [23, 24], Ge [4, 25–27], Sn (en forma de dímeros) [20, 28] y *clusters* formados por Pb [29, 30].

Las peculiaridades de cada tipo de agregado formado, en tamaño y forma, así como los sitios de adsorción y su disposición en la superficie al aumentar tanto el recubrimiento como la temperatura, son muy diversas. Así pues, por ejemplo el Ga bajo especiales condiciones experimentales forma estructuras triangulares estables (*clusters* mágicos) que ocupan el centro de una semicelda en la reconstrucción [3]. A medida que el recubrimiento es mayor, estos conglomerados acaban formando una red sobre la superficie. Es parecido a lo que sucede con Ge [26], que presenta agregados de forma y tamaño uniformes sobre ambas semiceldas, y dispuestos en una superred con simetría hexagonal. Una explicación más detallada requiere de la caracterización al más mínimo recubrimiento posible, esto es, para la adsorción y difusión de átomos individuales sobre la superficie [17, 24, 28, 31, 32]. De esta forma, se cuantifica la barrera de difusión y se determina el control que la superficie puede ejercer sobre la nucleación de estas estructuras [26]. Recíprocamente, la presencia de los agregados también variará la estructura electrónica del sustrato. En la referencia [33], se ponen de manifiesto algunos de estos cambios mediante cálculos *ab initio*. En contra de lo esperable, los agregados metálicos de In y Al no confieren una especial naturaleza metálica al sustrato, sino más bien todo lo contrario.

El caso de adsorbatos del grupo IV es bastante especial, por tratarse de elementos químicamente isovalentes con la superficie Si(111)-(7×7). Ejemplos prototípicos son la deposición de estaño y plomo sobre tanto Si(111) como Ge(111). Estos sistemas han experimentado un especial auge en los últimos años, debido a la riqueza de reconstrucciones que presentan con respecto a diferentes regímenes de recubrimiento y temperatura, que da lugar a un complejo diagrama de fases ordenadas [34], con simetrías 1×1 , 3×3 , $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ o fase β , $\sqrt{3}\times\sqrt{7}$, “escalera

del diablo”, fase γ o mosaico, etc. De entre todas, la superficie Pb/Si(111) es quizá una de las más estudiadas experimentalmente, en la que la diferencia relativa entre parámetros de red hace posible obtener amplias regiones reconstruidas con una baja densidad de defectos. Existe un amplio debate sobre los mecanismos causantes de las transiciones de fase, con especial énfasis para la reversible $(3\times 3)\rightleftharpoons(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ a un tercio de monocapa cuando se baja por debajo de 86 K [35–39].

Los sistemas ordenados de pocos átomos de Pb sobre el sustrato Si(111)-(7 \times 7) han sido investigados en detalle por Li *et al.* [30]. Se trata de un trabajo que combina medidas delicadas de STM (en rangos de temperaturas muy precisos), con cálculos de primeros principios para las energías totales de ciertos modelos. El estudio es muy similar a uno anterior realizado con In a recubrimientos de 0,05 monocapas [21], en los que se observaban *clusters* compuestos por 6 unidades (en una configuración de triángulo equilátero), distribuidos sobre las semiceldas *faulted* de la reconstrucción. Durante el transcurso de esta Tesis, sin embargo, se tuvo acceso a resultados experimentales, medidos en el propio departamento, que presentaban ciertas discrepancias con respecto a las interpretaciones de Li *et al.*. El objeto de este capítulo consiste en simular de nuevo parte de estos sistemas, para clarificar las diferencias entre ambos experimentos.

6.1 Estructuras previas de Li *et al.*

La figura 6.1(a) muestra una imagen tomada de la referencia [21], que resume algunos de los resultados hallados. En ella se identifican distintos tipos de agregados de Pb, que residen sobre la semicelda *faulted* de la Si(111)-(7 \times 7), etiquetados con los nombres C5, C6 y C7, según el número de átomos que presumiblemente los conforman. Sin embargo, este tipo de crecimiento en que se ven múltiples tipos de *clusters* no es el único observado. Bajo ciertas condiciones experimentales más exhaustivas, en concreto para temperaturas de la muestra mantenidas estrictamente entre 100–140°C y recubrimientos de $\sim 0,1$ monocapas, Li *et al.* encuentran que el único agregado que cubre uniforme la superficie es

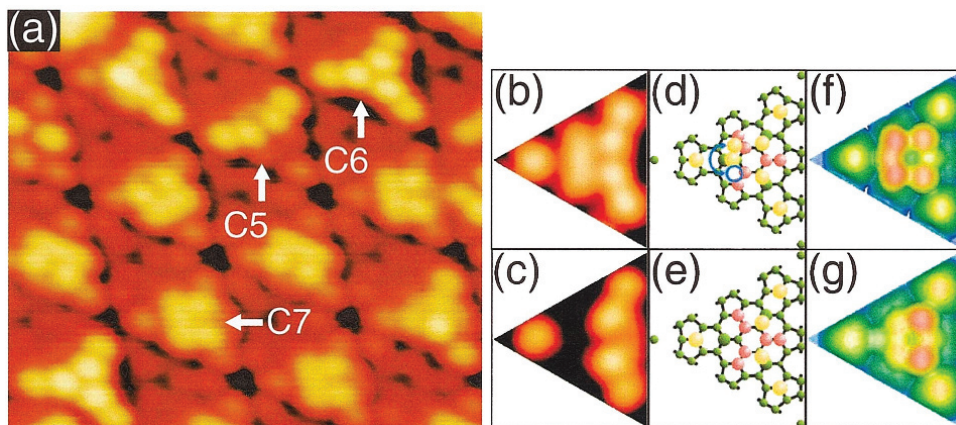


Figura 6.1: Reproducida de la referencia [30]. (a) Identificación de *clusters* de diferente tamaño en una imagen STM de gran escala ($9 \times 9 \text{ nm}^2$). Los paneles (b), (d) y (f) son, respectivamente, una imagen experimental con resolución atómica, el modelo para la estructura atómica relajada y la imagen de estados ocupados calculada ($V = -1,4 \text{ V}$), para el agregado de 7 átomos etiquetado como C7 en la imagen (a). Las mismas representaciones para el C5 están en los paneles (c), (e) y (g).

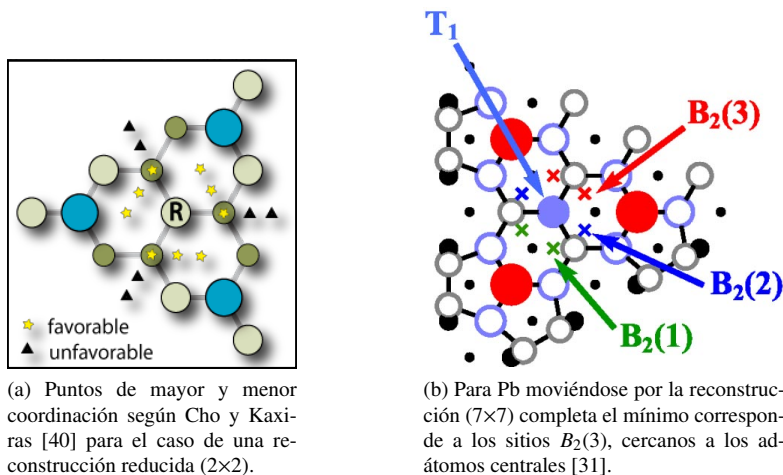


Figura 6.2: Cuencas de atracción para la difusión de un ad-átomo por la superficie Si(111).

el C6. Las semiceldas *unfaulted* permanecen desocupadas. Este control necesario sobre el experimento es el que habría evitado la observación en el pasado de estas disposiciones ordenadas.

La construcción de un modelo estructural para estos agregados ha de estar basado en las propiedades de difusión del Pb sobre silicio y en las características de sus sitios de adsorción individuales [31, 40, 41]. Las posiciones favorables de adsorción para ad-átomos de K, Mg, Ga, Ge y Si (propuestas por Cho y Kaxiras [40, 41]), son unas pocas muy cercanas entre sí, rodeando a los rest-átomos, que están representadas en la figura 6.2(a). Para el Pb esto ha sido tratado cuidadosamente por Custance *et al.* [31], discriminando el mínimo de energía en las posiciones puente (*bridge*) entre el rest-átomo y la primera capa de silicios sin reconstruir, sitios de tipo B_2 [figura 6.2(b)]. De éstos hay 6 por cada plaqueta formada por 3 ad-átomos con un rest-átomo alojado en su interior. Los más estables son los denominados $B_2(3)$, correspondientes a sitios cercanos a los ad-átomos centrales de la semicelda. En ningún caso existe una preferencia por posiciones como la T_1 , inmediatamente superior al enlace colgante del rest-átomo en la superficie, con energías mucho más elevadas. El Pb buscará sitios de alta coordinación con la superficie, tanto adsorbidos sobre los sitios mencionados, como sustitucionalmente por átomos de silicio.

Con todo ello, Li *et al.* proponen modelos para *clusters* desde 3 a 8 átomos. Se discutirá más adelante la estructura atómica de alguno de ellos. En el esquema de la figura 6.3 se reproducen las energías mínimas totales obtenidas para cada tipo de agregado. De sus cálculos se desprende que el agregado más estable es el predominante en las imágenes, el C6. La comparación directa de las energías totales de formación por átomo entre distintos agregados, según expone la figura 6.3, es no obstante discutible. En ella se podrían estar despreciando términos importantes a la energía libre, como son la entropía configuracional y vibracional. Sin embargo, se seguirá este mismo planteamiento a la hora de comparar con los resultados obtenidos en esta Tesis.

Figura 6.3: Diagrama de energías de formación de agregados obtenidas en la referencia [30], para cada modelo con diferente número de átomos más estable encontrado.

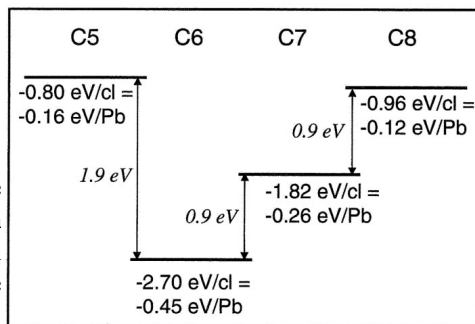
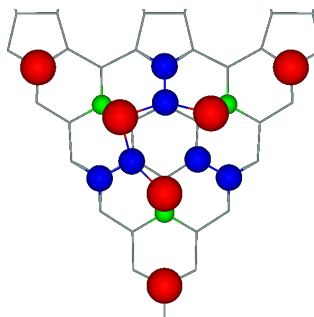


Figura 6.4: Modelo de estructura atómica para un agregado de 6 átomos sobre la superficie Si(111)-(7×7) [30]. Pb en rojo, ad-átomos y rest-átomos de silicio en azul y verde, respectivamente.



6.2 Modelo para 6 átomos

De las nuevas medidas experimentales obtenidas en la Universidad Autónoma de Madrid, se extraen conclusiones similares a las de Li *et al.*, para el caso de recubrimientos con agregados de la misma forma y tamaño que el C6. Estas estructuras son igualmente observadas sobre las semiceldas *faulted*.

En la figura 6.4 se representa el modelo propuesto en la referencia [30]. Tres de los átomos de Pb sustituyen a los ad-átomos de las esquinas, que se mueven a zonas centrales en la semicelda para recombinarse formando dímeros de silicio. Los otros 3 Pb yacen sobre posiciones cercanas a $B_2(3)$, con una coordinación elevada, unidos cada uno al enlace colgante en el rest-átomo y a dos de los átomos de silicio viajeros. El modelo es muy compacto, dejando expuestos tan sólo 9 enlaces colgantes, los 6 pertenecientes al Pb y 3 más por el ad-átomo superior de Si en cada dímero.

Tabla 6.1: Posiciones relajadas para los átomos más superficiales en el agregado de 6 átomos de plomo, C6.

Elemento	x (Å)	y (Å)	z (Å)
Si	-0,006	-4,357	0,149
Si	-3,889	-11,082	0,123
Si	3,863	-11,051	0,113
Si	-7,588	2,197	-0,141
Si	0,000	2,239	-0,140
Si	7,592	2,197	-0,143
Si	-3,762	8,752	-0,140
Si	3,761	8,750	-0,140
Si	-0,000	15,342	-0,141
Si	-1,960	-10,064	0,937
Si	-0,018	-6,549	0,958
Si	1,945	-10,017	0,931
Pb	-7,584	-4,378	0,830
Pb	7,584	-4,378	0,830
Pb	0,000	-17,512	0,830
Pb	-2,679	-7,416	1,652
Pb	2,681	-7,313	1,498
Pb	0,000	-12,061	1,496

En el trabajo aquí presentado, se ha repetido la relajación de esas posiciones atómicas, con un agregado por cada celda unidad de la 7×7 , que corresponde a recubrimientos típicos de $\sim 0,1$ monocapas de plomo. Los detalles acerca de los cálculos se pueden consultar en una sección aparte al final del capítulo. Se utilizan prácticamente los mismos parámetros que para la superficie limpia Si(111)-(7×7) del capítulo 4, pero esta vez aumentando a 6 capas de volumen para describir mejor la relajación superficial debida al *stacking fault*. Tras la relajación total se obtienen las coordenadas de la tabla 6.1, comparables a todos los efectos con los resultados de Li *et al.*. En nuestro caso se obtiene una energía de formación de $-2,94$ eV/agregado $= -0,49$ eV/Pb (tomando el mismo origen de energías, esto es, átomos de Pb aislados sobre las posiciones B_2 más estables), en buen acuerdo con el valor de la figura 6.3.

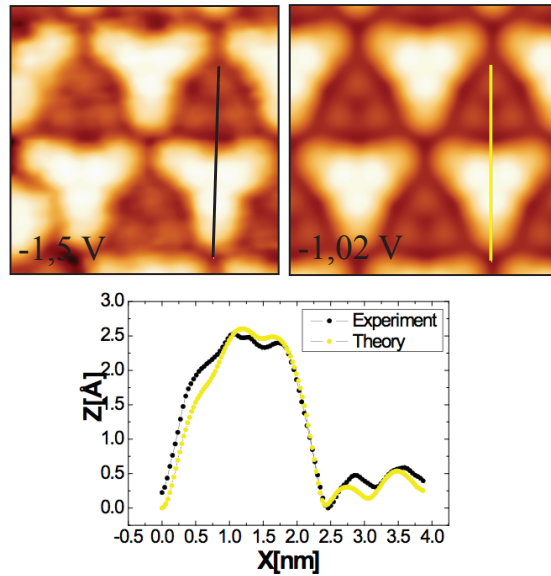


Figura 6.5: Comparación entre una imagen experimental (izquierda) y la correspondiente simulación (derecha) para el modelo C6. La gráfica inferior muestra los perfiles topográficos a lo largo de las líneas marcadas, que cruzan ambas semiceldas en la Si(111)-(7×7). La corriente túnel está fijada a un valor de 0,2 nA.

Simulación de topografía

La comparación entre las nuevas medidas y una simulación de STM sobre el modelo relajado daría una prueba inequívoca sobre la existencia del agregado estudiado. En la figura 6.5 se presenta una comparación directa entre experimentos y teoría. Las simulaciones se han llevado a cabo siguiendo el mismo esquema que en capítulos anteriores y corresponden al caso de una punta de silicio. En estas medidas, igual que para la Si(111)-(7×7), se realizó una indentación de la punta sobre una zona limpia de la muestra, previa al barrido con el STM sobre los *clusters*. La figura muestra imágenes de estados ocupados (en la misma escala de colores), en las que la relación de voltajes *bias* está corregida por un factor cercano al 50 %, siguiendo las indicaciones de las simulaciones anteriores para el sustrato aislado. El

acuerdo visual resulta muy evidente. Las protuberancias también presentan cierta estructura interna, en la que los átomos de Pb internos (a una altura superior) destacan sobre los demás, apreciable tanto en los datos experimentales como en las simulaciones.

Finalmente, en la gráfica inferior se comparan los perfiles a lo largo de las líneas de color negro y amarillo (se han movido las curvas para hacer coincidir sus mínimos). La excelente coincidencia cuantitativa para este tipo de representaciones certifica la idoneidad del modelo propuesto por Li *et al.* En este caso se reproducen todos los resultados, en consonancia también con los nuevos datos experimentales.

6.3 Discriminación entre modelos de 4 y 7 átomos

El siguiente modelo más estable en el esquema de la referencia [30] corresponde a un agregado formado por 7 átomos de Pb. Este *cluster* aparecía en la figura 6.1(a) y de manera más detallada en los paneles a su derecha. En esta representación se incluye una imagen de STM con mayor resolución atómica, junto con el modelo propuesto y una simulación para estados ocupados. Conviene comentar la aparente diferencia en las imágenes para el C7 entre el panel (a) y el (b). En el primero de ellos apenas se observa una clara existencia de átomos de Pb sustitucionales en las posiciones de los ad-átomos de las esquinas. El modelo en el panel (d) para el C7 es muy similar al C6. [La figura 6.7(b) a continuación quizá sea más clara.] El átomo adicional de plomo se posiciona en un sitio de tipo *bridge* por encima del agregado de 6. Esta posición rompe la simetría especular en la semicelda, mientras que las imágenes túnel no parecen mostrar ningún signo de tal efecto. En la explicación de Li *et al.*, se asume que el átomo sobresaliente oscila de una manera rápida ocupando posiciones equivalentes con respecto al plano de simetría, de forma que el STM “vea” solamente un promedio de ambas configuraciones. De acuerdo a sus cálculos, el modelo C7 tiene una energía de $-0,26$ eV/Pb (figura 6.3).

Los resultados experimentales obtenidos por el Laboratorio de Nuevas Microscopías difieren claramente de la anterior observación. En estas medidas se constata la aparición de nuevas protuberancias, en función de recubrimiento y

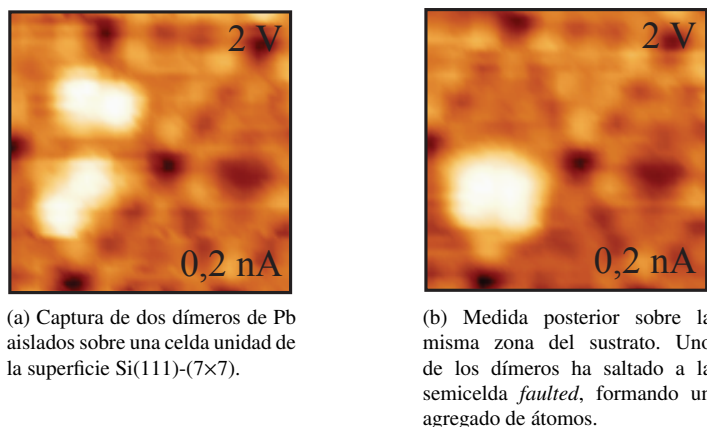


Figura 6.6: Imágenes experimentales mostrando la formación de un *cluster*, presumiblemente de 4 átomos de Pb, a partir de la difusión de dímeros de plomo por la superficie.

temperatura, muy similares al agregado mostrado como C7 en la figura 6.1(a). Las imágenes tomadas coinciden tanto en forma como en tamaño. Estas agrupaciones se siguen manteniendo preferiblemente sobre las semiceldas *faulted* de la superficie reconstruida. Sin embargo, no son compatibles con un número de 7 átomos por agregado.

Una clara evidencia se enseña en la figura 6.6. Las dos imágenes mostradas corresponden a dos fotogramas extraídos de un vídeo creado a partir de sucesivos barridos con el STM. En una primera imagen se observan dos protuberancias. Cada una de ellas representa un dímero de Pb, cuyos dos átomos difunden emparejados por toda la superficie. El primer instante visualiza el acercamiento de dos de estos dímeros, de forma que quedan posicionados en semiceldas enfrentadas. La imagen final es una vista después del proceso de difusión posterior. El dímero que ocupaba la semicelda *unfaulted* salta hacia la *faulted* recombinándose con el presente. Su forma final recuerda enormemente a la C7 marcada en la figura 6.1(a).

Para corroborar estos resultados experimentales, y encontrar un posible modelo de 4 átomos de Pb comparable en estabilidad a los C5 y C7, se realizaron múltiples cálculos *ab initio* de relajación, junto con su posterior simulación de imágenes

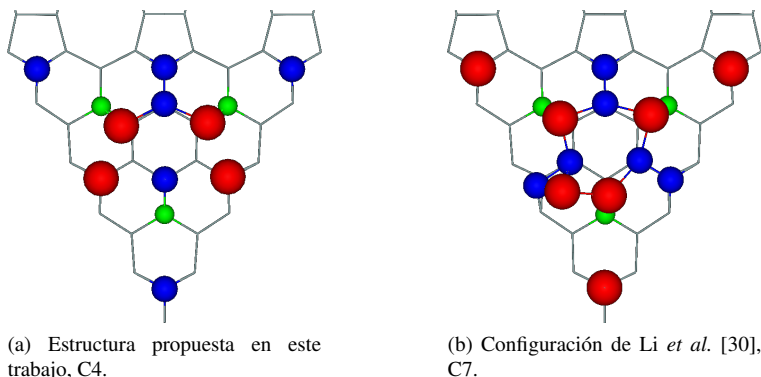


Figura 6.7: Modelos para agregados de 4 y 7 átomos de Pb sobre la muestra de Si(111)-(7×7). Mismo código de colores que en la figura 6.4.

STM. Los modelos se construían bajo las mismas consideraciones estructurales comentadas anteriormente, esto es, preferencia por especiales sitios de adsorción (máxima coordinación) y mínima densidad de enlaces colgantes expuestos. En la búsqueda se comprobaron hasta 10 configuraciones diferentes entre sí, con átomos de Pb adsorbidos y sustitucionales en distintas posiciones de la semicelda *faulted*.

La estructura hallada de menor energía total se corresponde con la mostrada en la figura 6.6(a). El modelo es similar al C6 en su parte central superior, aunque ahora no existen sustituciones de Pb por los ad-átomos de las esquinas, sino por dos ad-átomos del centro. Uno de estos silicios sustituidos forma un dímero con el ad-átomo central restante, mientras que el otro queda en las inmediaciones de un rest-átomo. En términos relativos a átomos aislados en posiciones B_2 , la disposición C4 tiene una energía de $-1,05 \text{ eV/agregado} = -0,26 \text{ eV/Pb}$. Para una correcta comparación, se relajó el modelo C7 de Li *et al.*, al mismo nivel de cálculo. Su energía es de $-1,72 \text{ eV/agregado} = -0,25 \text{ eV/Pb}$.

Estos resultados sugieren la preferencia por un *cluster* de 4 átomos en lugar de uno de 7. Aunque las energías totales son comparables, para una temperatura dada, la superficie quedará más cubierta de átomos de Pb si éstos se disponen en grupos de cuatro en vez de siete. El término de entropía configuracional favorece claramente en este caso la presencia de estructuras superficiales del tipo C4.

Este hecho explicaría la dinámica de formación de agregados observada en las medidas recientes. A muy bajos recubrimientos, únicamente es posible identificar agregados de 4 átomos cubriendo las semiceldas *faulted*. A mayor recubrimiento, tales estructuras se tornan C6 sobre las mismas semiceldas, con una ganancia apreciable en la energía por átomo. Cuando se sigue depositando Pb, tampoco se observa la aparición de *clusters* de mayor tamaño. Por el contrario, de nuevo estructuras del tipo C4 pueblan las medias celdas *unfaulted*, hasta entonces vacías. Para recubrimientos superiores ambas semiceldas presentan C6. Una afirmación rigurosa sobre esta discusión necesitaría del cálculo real de la energía libre y de la barrera de difusión entre las semiceldas *faulted* y *unfaulted*. Esto no ha sido llevado a cabo en este trabajo.

Topografías

De nuevo se compararon las imágenes de topografía para el modelo propuesto y los datos experimentales. Se representan en la figura 6.8 para estados llenos. La imagen de la derecha es una simulación con la misma punta e idénticos parámetros para el modelo C7. Se ha recuperado la simetría especular haciendo la semisuma sobre la imagen original. La comparación con los experimentos resulta mucho peor. De estas simulaciones es claro que el modelo propuesto se acerca más fielmente a los experimentos. Incluso los perfiles de topografía representados en la gráfica coinciden con similar calidad al caso de C6. Se puede afirmar que se trata de un agregado de 4 átomos de Pb.

6.4 Conclusiones

Siguiendo la referencia [30], se ha comprobado por cálculos de primeros principios la estabilidad de un agregado formado por 6 átomos de Pb sobre la superficie Si(111)-(7×7). Estos resultados coinciden también con nuevas medidas experimentales realizadas, que corroboran la existencia de estas estructuras a bajos recubrimientos.

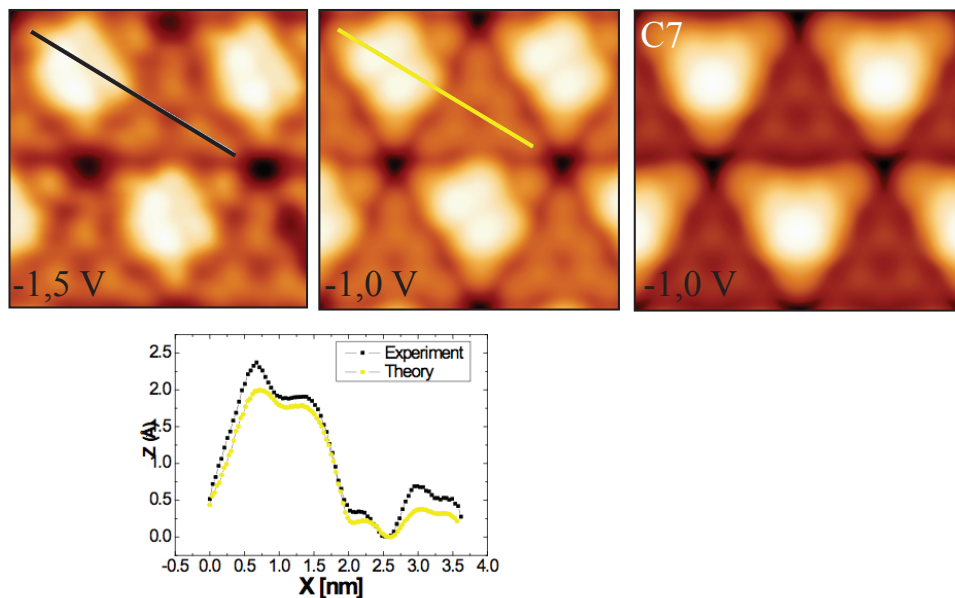


Figura 6.8: Comparación entre experimentos (izquierda) y teoría (centro) a través de las simulaciones realizadas para el modelo C4 propuesto. A la derecha se enseña la simulación para el modelo de 7 átomos. Las imágenes son en el modo de corriente constante, con un valor de referencia de 0,2 nA. Abajo se muestran las líneas de perfil seleccionadas en las imágenes.

En estos experimentos recientes también se advierte la posible existencia de un agregado atómico consistente en 4 átomos de Pb, formado a partir de dos dímeros que difunden por la superficie. La forma presentada en las imágenes sugiere una correspondencia con el anteriormente identificado como agregado de 7 átomos, C7. En estas medidas no se observan protuberancias atribuibles al modelo de 5 átomos de Pb. Mediante cálculos de energía total se ha hallado un modelo estructural de 4 átomos más estable que los C7 y el C5 propuestos por Li *et al.* La comparación de las simulaciones de microscopía túnel con ambos experimentos reafirma esta conclusión. No sucede lo mismo con el modelo C7, cuya simulación no muestra una buena similitud con las imágenes medidas. Es posible descartar esta opción de modelo, e inclinarse hacia la combinación de modelos de 6 y 4 átomos sobre la superficie.

Detalles del cálculo

Para los detalles técnicos consultar la sección equivalente del capítulo dedicado a la superficie Si(111)-(7×7). Se citan así las únicas diferencias con respecto a aquellos cálculos.

Se han utilizado 6 capas de silicio para representar la superficie (en lugar de las 4 anteriormente), también saturadas por una capa fija de hidrógenos. El número total de átomos para esta superficie limpia es 347. Se usan las mismas bases atómicas que en el capítulo 4, excepto para el Pb que se emplea la misma que en la referencia [31]. Para algunas relajaciones geométricas más precisas se ha aumentado el *cutoff* en energía hasta 200 Ry.

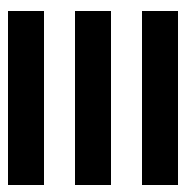
Bibliografía

- [1] Y. HASEGAWA, I. KAMIYA, T. HASHIZUME, T. SAKURAI, H. T. M. KUBOTA, y Y. MURATA, Cluster formation of Li on the Si(111)7×7 surface, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **8**, 238–240 (1990).
- [2] L. VITALI, M. G. RAMSEY, y F. P. NETZER, Nanodot Formation on the Si(111)- (7×7) Surface by Adatom Trapping, *Physical Review Letters* **83**, 316–319 (1999).

- [3] M. Y. LAI y Y. L. WANG, Self-organized two-dimensional lattice of magic clusters, *Physical Review B* **64**, 241404 (2001).
- [4] I. YI, Y. SUGIMOTO, R. NISHI, M. ABE, y S. MORITA, Atomic structure of Ge clusters on Si(111)-(7×7) by non-contact AFM, *Nanotechnology* **18**, 084013 (2007).
- [5] H. OHNISHI, Y. YAMAMOTO, I. KATAYAMA, Y. OHBA, y K. OURA, HYDROGEN-INDUCED AG CLUSTER FORMATION ON THE SI(111) ROOT-3X-ROOT-3 (R30-DEGREES)-AG SURFACE OBSERVED BY SCANNING-TUNNELING-MICROSCOPY, *JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS PART 2-LETTERS* **33**, L1106–L1109 (1994).
- [6] K. OURA, H. OHNISHI, Y. YAMAMOTO, I. KATAYAMA, y Y. OHBA, Atomic-hydrogen-induced Ag cluster formation on Si(111)-root 3x root 3-Ag surface observed by scanning tunneling microscopy, *JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY B* **14**, 988–991 (1996).
- [7] M. A. K. ZILANI, Y. Y. SUN, H. XU, L. LIU, Y. P. FENG, X. S. WANG, y A. T. S. WEE, Reactive Co magic cluster formation on Si(111)-(7×7), *PHYSICAL REVIEW B* **72**, 193402 (2005).
- [8] S. A. PARIKH, M. Y. LEE, y P. A. BENNETT, Transition metal induced ring-cluster structures on Si(111), *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **13**, 1589–1594 (1995).
- [9] K. WU, Y. FUJIKAWA, T. NAGAO, Y. HASEGAWA, K. S. NAKAYAMA, Q. K. XUE, E. G. WANG, T. BRIERE, V. KUMAR, Y. KAWAZOE, S. B. ZHANG, y T. SAKURAI, Na Adsorption on the Si(111)-(7×7) Surface: From Two-Dimensional Gas to Nanocluster Array, *Physical Review Letters* **91**, 126101 (2003).
- [10] K.-H. WU, Y. FUJIKAWA, Y. TAKAMURA, y T. SAKURAI, Alkali Metal Adsorption on the Si(111)-(7×7) Surface, *Chinese Journal of Physics* **43**, 197 (2005).
- [11] S. K. GHOSE, P. A. BENNETT, y I. K. ROBINSON, Clustering of Au on the faulted half of the Si(111)-7×7 unit cell, *Physical Review B* **71**, 073407 (2005).
- [12] J. MYSLIVEČEK, P. SOBOTÍK, I. OŠT’ÁDAL, y T. JAROLÍMEK, Unconventional features of Ag epitaxy on the Si(111)7×7 surface, *Physical Review B* **63**, 045403 (2001).
- [13] E. VASCO, Metal-cluster nanoarrays on Si(111)7×7: Rate equations and kinetic Monte Carlo simulations, *PHYSICAL REVIEW B* **69**, 075412 (2004).
- [14] M. M. R. EVANS, J. C. GLUECKSTEIN, y J. NÖGAMI, Epitaxial growth of manganese on silicon: Volmer-Weber growth on the Si(111) surface, *Physical Review B* **53**, 4000–4004 (1996).
- [15] D.-Y. WANG, L.-J. CHEN, W. HE, Q.-F. ZHAN, y Z.-H. CHENG, Preferential arrangement of uniform Mn nanodots on Si(111)-7×7 surface, *Journal of Physics D: Applied Physics* **39**, 347–350 (2006).
- [16] Z. X. XIE, K. IWASE, T. EGAWA, y K. TANAKA, Formation of a suprahoneycomb compound of Zn-3 cluster on a Si(111)-(7×7) surface, *Physical Review B* **66**, 121304 (2002).
- [17] C. POLOP, E. VASCO, J. A. MARTÍN-GAGO, y J. L. SACEDÓN, Diffusion and nucleation of yttrium atoms on Si(111)7×7: A growth model, *Physical Review B* **66**, 085324 (2002).
- [18] J. JIA, J.-Z. WANG, X. LIU, Q.-K. XUE, Z.-Q. LI, Y. KAWAZOE, y S. B. ZHANG, Artificial nanocluster crystal: Lattice of identical Al clusters, *Applied Physics Letters* **80**, 3186–3188 (2002).

- [19] J.-F. JIA, X. LIU, J.-Z. WANG, J.-L. LI, X. S. WANG, Q.-K. XUE, Z.-Q. LI, Z. ZHANG, y S. B. ZHANG, Fabrication and structural analysis of Al, Ga, and In nanocluster crystals, *Phys. Rev. B* **66**, 165412 (2002).
- [20] M. YOON, X. F. LIN, I. CHIZHOV, H. MAI, y R. F. WILLIS, Self-assembled nanodot arrays on Si(111)-(7×7) surfaces, *Physical Review B* **64**, 085321 (2001).
- [21] J.-L. LI, J.-F. JIA, X.-J. LIANG, X. LIU, J.-Z. WANG, Q.-K. XUE, Z.-Q. LI, J. S. TSE, Z. ZHANG, y S. B. ZHANG, Spontaneous Assembly of Perfectly Ordered Identical-Size Nanocluster Arrays, *Physical Review Letters* **88**, 066101 (2002).
- [22] J. M. MACLEOD, D. PSIACHOS, M. J. STOTT, y A. B. MCLEAN, Indium clusters on the Ge(5×5) wetting layer of Si(111)-7×7, *Physical Review B* **73**, 241306(R) (2006).
- [23] I.-S. HWANG, M.-S. HO, y T. T. TSONG, Dynamic Behavior of Si Magic Clusters on Si(111) Surfaces, *Physical Review Letters* **83**, 120–123 (1999).
- [24] T. SATO, S. KITAMURA, y M. IWATSUKI, Surface diffusion of adsorbed Si atoms on the Si(111)7×7 surface studied by atom-tracking scanning tunneling microscopy, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **18**, 960–964 (2000).
- [25] Y. P. ZHANG, L. YAN, S. S. XIE, S. J. PANG, y H.-J. GAO, Formation of ordered Ge quantum dots on the Si(111)-(7 × 7) surface, *Applied Physics Letters* **79**, 3317–3319 (2001).
- [26] L. YAN, Y. P. ZHANG, H. J. GAO, S. S. XIE, y S. J. PANG, Formation of two dimension Ge cluster superlattice on Si(111)-(7×7) surface, *SURFACE SCIENCE* **506**, L255–L260 (2002).
- [27] Y. L. WANG, H.-J. GAO, H. M. GUO, S. WANG, y S. T. PANTELIDES, Bonding Configurations and Collective Patterns of Ge Atoms Adsorbed on [bold Si](111)-(7 × 7), *Physical Review Letters* **94**, 106101 (2005).
- [28] O. CUSTANCE, I. BRIHUEGA, J. M. GÓMEZ-RODRÍGUEZ, y A. M. BARÓ, Initial stages of Sn adsorption on Si(111)-(7×7), *Surface Science* **482-485**, 1406–1412 (2001).
- [29] D. TANG, H. E. ELSAYED-ALI, J. WENDELKEN, y J. XU, Scanning-tunneling-microscopy study of Pb on Si(111), *Physical Review B* **52**, 1481–1484 (1995).
- [30] S.-C. LI, J.-F. JIA, R.-F. DOU, Q.-K. XUE, I. G. BATYREV, y S. B. ZHANG, Borderline Magic Clustering: The Fabrication of Tetravalent Pb Cluster Arrays on Si(111)(7×7) Surfaces, *Physical Review Letters* **93**, 116103 (2004).
- [31] O. CUSTANCE, S. BROCHARD, I. BRIHUEGA, E. ARTACHO, J. M. SOLER, A. M. BARÓ, y J. M. GÓMEZ-RODRÍGUEZ, Single adatom adsorption and diffusion on Si(111)-(7×7) surfaces: Scanning tunneling microscopy and first-principles calculations, *Physical Review B* **67**, 235410 (2003).
- [32] C. ZHANG, G. CHEN, K. WANG, H. YANG, T. SU, C. T. CHAN, M. M. T. LOY, y X. XIAO, Experimental and Theoretical Investigation of Single Cu, Ag, and Au Atoms Adsorbed on Si(111)-(7×7), *Physical Review Letters* **94**, 176104 (2005).
- [33] L. X. ZHANG, S. B. ZHANG, Q. K. XUE, J. F. JIA, y E. G. WANG, Electronic structure of identical metal cluster arrays on Si(111)-7X7 surfaces, *PHYSICAL REVIEW B* **72**, 033315 (2005).
- [34] T.-L. CHAN, C. Z. WANG, M. HUPALO, M. C. TRINGIDES, Z.-Y. LU, y K. M. HO, First-principles studies of structures and stabilities of Pb/Si(111), *Physical Review B* **68**, 045410 (2003).

- [35] A. MASCARAQUE, J. AVILA, J. ALVAREZ, M. C. ASENSIO, S. FERRER, y E. G. MICHEL, Nature of the Low-Temperature 3×3 Surface Phase of Pb/Ge(111), *Physical Review Letters* **82**, 2524–2527 (1999).
- [36] O. CUSTANCE, J. M. GÓMEZ-RODRÍGUEZ, A. M. BARÓ, L. JURÉ, P. MALLET, y J.-Y. VEUILLÉN, Low temperature phases of Pb/Si(111), *Surface Science* **482-485**, 1399–1405 (2001).
- [37] J. SHI, B. WU, X. C. XIE, E. W. PLUMMER, y Z. ZHANG, Surface Phase Transitions Induced by Electron Mediated Adatom-Adatom Interaction, *Physical Review Letters* **91**, 076103 (2003).
- [38] I. BRIHUEGA, O. CUSTANCE, R. PEREZ, y J. M. GÓMEZ-RODRÍGUEZ, Intrinsic Character of the (3×3) to $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ Phase Transition in Pb/Si(111), *Physical Review Letters* **94**, 046101 (2005).
- [39] J. GUO, J. SHI, y E. W. PLUMMER, Low Temperature Disordered Phase of α -Pb/Ge(111), *Physical Review Letters* **94**, 036105 (2005).
- [40] K. CHO y E. KAXIRAS, Intermittent diffusion on the reconstructed Si(111) surface, *Europhysics Letters* **39**, 287–292 (1997).
- [41] K. CHO y E. KAXIRAS, Diffusion of adsorbate atoms on the reconstructed Si(111) surface, *Surface Science* **396**, L261–L266 (1998).



CONCLUSIONES FINALES

CONCLUSIONES

Antecedentes del Problema Abordado

Los microscopios de efecto túnel (STM) y de fuerzas (AFM) se han establecido como técnicas experimentales indispensables en los laboratorios de Física de superficies. En el STM, su capacidad de resolución atómica se complementa extraordinariamente con su potencial especificidad química, accesible al barrer en energías (modo de espectroscopía, STS). Esta información idealmente permitiría distinguir entre características topográficas y electrónicas, cuya mezcla en STM constituye uno de sus principales obstáculos prácticos.

Sin embargo, salvo algunos éxitos notables, los repetidos intentos de sistematizar la STM/STS se han visto abocados a resultados insatisfactorios o incompletos. Por una parte, la ausencia de un método fiable y general para preparar (o incluso caracterizar) las puntas a nivel atómico, condiciona muy negativamente la reproducibilidad experimental, obligando a rechazar numerosas imágenes antes de obtener alguna típica y de alta resolución. Este problema se ve considerablemente acrecentado en el caso de STS. Por otra parte, la falta de una metodología teórica estándar, suficientemente fiable y rápida, impide comparar sistemáticamente con imágenes y espectros teóricos, para superar las ambigüedades presentes en los experimentos.

Existen numerosos desarrollos teóricos encaminados a simular imágenes de STM y STS. De hecho, la gran multiplicidad de métodos y aproximaciones empleados ha generado por contra una cierta confusión en el campo. El nivel

de aproximación en el cálculo de la corriente túnel varía desde la sencilla aproximación de Tersoff y Hamann, en la que la punta no se considera en absoluto, hasta los métodos no perturbativos, como la teoría de Landauer-Büttiker, y de no equilibrio, basados en el formalismo de Keldysh de funciones de Green. La complejidad de los métodos más exactos aumenta ostensiblemente cuando son combinados con cálculos basados en el funcional de la densidad electrónica (DFT), que a su vez es la teoría más fiable para obtener la estructura electrónica de los electrodos, de forma que su extremada lentitud limita muy frecuentemente su uso rutinario en el análisis de imágenes y espectros experimentales. Por ello, la aproximación de Tersoff y Hamann ha resultado especialmente popular en simulaciones *ab initio* de superficies, si bien su fiabilidad es más que discutible.

Objetivo y Metodología Desarrollada

El objetivo básico de esta Tesis ha sido el desarrollo de un método muy rápido y fiable para simular imágenes y espectros de efecto túnel que tengan en cuenta la estructura electrónica tanto de la punta como de la muestra. Se trata de posibilitar la comparación, en tiempo real, de las imágenes y espectros experimentales, con cálculos para una variedad de puntas y situaciones diferentes, que permita superar el desconocimiento experimental, a nivel atómico, de la punta utilizada.

Para ello se sigue el siguiente esquema. En STM, el sistema total puede dividirse en dos subsistemas (punta y muestra) que están bastante alejados (típicamente de 5 a 10 Angstroms) y que interactúan débilmente. Esto permite aplicar la aproximación perturbativa de Bardeen para la corriente túnel, que es la utilizada por la mayoría de los métodos basados en DFT, ya que permite incluir la estructura electrónica de la punta al mismo nivel que la de la superficie. Pero a su vez, la lejanía y debilidad de la interacción entre los dos subsistemas crea una dificultad práctica básica: la imprecisión en el cálculo de los elementos de matriz entre los estados electrónicos de punta y muestra. Esta dificultad se debe a la pequeñez de las funciones de onda de cada subsistema, lejos de su superficie, que las hace extremadamente sensibles a variaciones de la base en la que se representan, y a la

convergencia del cálculo. Dicha dificultad se ha resuelto en esta Tesis, mediante el uso de la función de Green en la región de vacío entre punta y muestra, para propagar las funciones de onda de la muestra entre su superficie (en donde se conocen con mucha precisión) y la de la punta. Además, dicha propagación se realiza mediante convoluciones con transformadas rápidas de Fourier, lo cual acelera enormemente el cálculo y permite obtener de una sola vez la corriente para cualquier voltaje aplicado y todas las posiciones relativas punta-muestra, proporcionando una herramienta complementaria a los experimentos que pueda rutinariamente utilizarse en la interpretación de las medidas.

La generación de las simulaciones de STM/STS se realiza de manera modular. Primeramente, la estructura electrónica de cada electrodo se obtiene separadamente mediante el programa SIESTA de cálculos *ab initio*. Su flexibilidad permite desde cálculos no autoconsistentes extremadamente rápidos, hasta cálculos DFT estándar, totalmente convergidos, usando la misma metodología pero con diferentes parámetros de calidad y convergencia. A continuación, se utiliza el método propuesto en esta Tesis para la obtención de la corriente túnel con diferentes modelos de puntas realistas, implementado en un código informático de una manera extremadamente rápida. Los resultados para todos los parámetros de túnel (corriente y voltaje) se calculan de un golpe, volcándolos en un fichero con un formato legible por el programa WSxM de tratamiento y visualización de datos de STM, con objeto de poder comparar las imágenes y espectros simulados y experimentales al mismo nivel y con la misma herramienta.

La meta final es simplificar el reconocimiento de la estructura y composición de la punta, al determinar qué punta perteneciente a una base de datos precalculada da lugar a un mejor ajuste con el experimento, permitiendo con ello una interpretación mucho más adecuada de los resultados experimentales.

Sistemas Estudiados

1. La superficie prototípica Si(111)-(7×7) se ha descrito de manera fidedigna al comparar entre teoría y experimentos tanto de STM como de STS. Se

ha conseguido discriminar entre una punta compuesta por W y otra de Si, comprobando que los resultados experimentales analizados ajustan mejor para el caso de una punta contaminada con silicio durante las medidas.

2. Adsorción de una molécula de PTCDA sobre la superficie Si(111)-(7×7). Existe una gran transferencia de carga hacia la molécula y una compleja modificación de los niveles moleculares en el sistema adsorbido. El estado LUMO+1 es el responsable de las imágenes de STM observadas en torno al nivel de Fermi. Las imágenes experimentales a voltajes *bias* positivos más elevados muestran características que no se reproducen mediante simulaciones de STM del tipo Tersoff-Hamann, esto es, sin punta. Las simulaciones realistas con el método propuesto en esta Tesis resultan comparables, reproduciendo fielmente las imágenes del experimento. El origen de algunos desdoblamientos de niveles es debido a la específica interacción del PTCDA con el sustrato, mediada por los oxígenos más externos de la molécula y los ad-átomos en la Si(111)-(7×7).
3. Agregados atómicos de Pb sobre Si(111)-(7×7). A bajos recubrimientos se ha comprobado la existencia de agregados estables compuestos por 4 y 6 átomos de Pb. Se ha verificado un modelo anteriormente propuesto para el caso de 6 átomos, tanto estructuralmente como mediante la comparación con simulaciones STM. Se ha propuesto un nuevo modelo para el agregado de 4 átomos, observado experimentalmente en el pasado, pero identificado como agregado de 7 átomos. Los resultados de esta Tesis están en desacuerdo con aquella identificación, pero coinciden satisfactoriamente con nuevas medidas experimentales realizadas. Se considera la influencia de la entropía configuracional en las fases estables de crecimiento.

IV

APÉNDICES

Apéndice A

CONVERSIÓN DE INTEGRALES DE SUPERFICIE EN INTEGRALES DE VOLUMEN

En la ecuación (2.13) del capítulo 2 se había llegado a la relación,

$$\int_{\Sigma} \mathbf{f}(\mathbf{r}) \cdot d^2\hat{\mathbf{r}} = \int \mathbf{f}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{c}(\mathbf{r}) d^3r, \quad (\text{A.1})$$

con motivo de transformar ciertas integrales de superficie en integrales de volumen. En la ecuación anterior, $\mathbf{c}(\mathbf{r})$ es la función de constricción,

$$\mathbf{c}(\mathbf{r}) = \delta(S(\mathbf{r})) \frac{\nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}, \quad \text{con} \quad S(\mathbf{r}) \equiv \log\left(\frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_0}\right), \quad (\text{A.2})$$

donde $S(\mathbf{r}) = 0$ define la superficie de integración, en este caso una isosuperficie de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. En este apéndice se mostrará otro camino para llegar a la misma expresión (A.1).

A.1 Derivación alternativa de su relación

Según el libro de Marsden y Tromba [1], la definición de integral de superficie de un campo vectorial $\mathbf{f}(\mathbf{r})$ es,

$$\int_{\Sigma} \mathbf{f}(\mathbf{r}) \cdot d^2\hat{\mathbf{r}} = \int_{\Sigma} [\mathbf{f}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})] d^2r, \quad (\text{A.3})$$

donde $\hat{\mathbf{n}}$ es un vector normal a la superficie para cada punto \mathbf{r} , de forma que $\mathbf{f}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r})$ es un campo escalar. Imaginemos que Σ se puede representar por una función $g(x, y)$ sobre un dominio D para los valores de x e y . Entonces se tiene por definición que,

$$d^2r = \sqrt{1 + \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)^2} dx dy. \quad (\text{A.4})$$

Es decir, la superficie de interés vendría definida por unos valores de z tales que,

$$z = g(x, y), \quad (x, y) \in D. \quad (\text{A.5})$$

Esto supone que la superficie es *función*, en el sentido estricto de la palabra, del dominio D . En el caso de isosuperficies de densidad de carga, es posible que esta condición siempre se cumpla, pero hay casos más generales (superficies cerradas o combadas), en que sería necesario definir la superficie por secciones sobre distintos dominios en los planos xy , yz y zy . En definitiva, una superficie general puede ser definida por,

$$\Sigma : \quad G(x, y, z) = \begin{cases} z - g_1(x, y) = 0, & \text{si } (x, y) \in D_1 \\ x - g_2(y, z) = 0, & \text{si } (y, z) \in D_2, \\ y - g_3(z, x) = 0, & \text{si } (z, x) \in D_2 \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

dependiendo de su dominio. Es fácil observar que ahora el d^2r puede escribirse como,

$$d^2r = \sqrt{\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial G}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial G}{\partial z}\right)^2} \times \begin{cases} dx dy \\ dy dz \\ dz dx \end{cases}. \quad (\text{A.7})$$

La integral en superficie se podrá relacionar con una de volumen (para por

ejemplo el dominio D_1), de la siguiente manera,

$$\begin{aligned}
 \int_{\Sigma} \mathbf{f}(\mathbf{r}) \cdot d^2\hat{\mathbf{r}} &= \int_{D_1} \sqrt{1 + \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)^2} f(x, y, z) dx dy = \\
 &= \int_{D_1} \sqrt{1 + \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)^2} f(x, y, g_1(x, y)) dx dy = \\
 &= \int \sqrt{1 + \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)^2} f(x, y, z) \delta(z - g_1(x, y)) dx dy dz = \\
 &= \int \sqrt{\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial G}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial G}{\partial z}\right)^2} f(x, y, z) \delta(G(x, y, z)) dx dy dz = \\
 &= \int |\nabla G(\mathbf{r})| f(\mathbf{r}) \delta(G(\mathbf{r})) d^3r,
 \end{aligned}
 \tag{A.8}$$

El vector unitario a la superficie $G(\mathbf{r}) = 0$ será $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) = \nabla G(\mathbf{r})/|\nabla G(\mathbf{r})|$, por lo que finalmente se puede escribir que,

$$\int_{G(\mathbf{r})=0} f(\mathbf{r}) d^2r = \int \mathbf{f}(\mathbf{r}) \cdot \nabla G(\mathbf{r}) \delta(G(\mathbf{r})) d^3r,
 \tag{A.9}$$

Aplicándolo al caso que nos ocupa,

$$\nabla G(\mathbf{r}) = \nabla S(\mathbf{r}) = \frac{\nabla(\rho(\mathbf{r})/\rho_0)}{\rho(\mathbf{r})/\rho_0} = \frac{\nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})},
 \tag{A.10}$$

por lo que el cambio de las ecuaciones (A.1) y (2.13) es totalmente correcto.

Bibliografía

- [1] J. E. MARSDEN y A. TROMBA, *Vector Calculus*, W. H. Freeman, quinta edición, 2003.

TRANSFORMADA DE FOURIER NUMÉRICA

Existe una variedad de integrales que involucran directamente a transformadas de Fourier (las más típicas son convoluciones y correlaciones), y que resultan de gran importancia en muchas aplicaciones. Con frecuencia estas cantidades se calculan bajo la maquinaria de los llamados *métodos espectrales*, y numéricamente mediante el uso de subrutinas que realizan transformadas de Fourier rápidas (conocidas como FFTs, acrónimo del inglés *Fast Fourier Transforms*). El algoritmo de FFT más conocido es el Cooley-Tukey [1] (previamente propuesto por Danielson y Lanczos [2] e incluso utilizado por Gauss en el siglo XIX [3]), que popularizó el uso de estas técnicas desde los años 60. Este algoritmo es del tipo divide-y-vencerás, consistente en recursivamente acumular los resultados de transformadas de Fourier discretas de menor tamaño que la original. De esta manera, se reduce ostensiblemente el tiempo de cálculo necesario. De una transformada de Fourier discreta que involucraría un total de $O(N^2)$ operaciones aritméticas se pasa a $O(N \log N)$, una diferencia enorme. Existen otros algoritmos para FFT menos extendidos, como el Good-Thomas [4, 5] que considera transformadas discretas simultáneas con un número primo relativo de elementos entre ellas, o el Rader [6] que expresa la transformada discreta como una convolución cíclica.

Hoy en día, dada la facilidad de obtención y uso de librerías optimizadas que implementan FFTs, se podría decir que expresar un problema concreto de forma que sólo aparezcan este tipo de integrales es de las situaciones más ventajosas para

su programación eficiente. En esta Tesis se ha hecho un uso extensivo de este hecho. El apéndice resume las expresiones relevantes para el cálculo de transformadas de Fourier discretas, así como una introducción a las subrutinas empleadas, útiles como referencia en la programación del problema. Para un análisis más detallado puede consultarse la referencia [7].

B.1 Transformada de Fourier Discreta

Para una función unidimensional, h , se define su transformada de Fourier directa e inversa respectivamente como ($i = \sqrt{-1}$),

$$\tilde{h}(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(t) e^{-2\pi i f t} dt, \quad (\text{B.1})$$

$$h(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{h}(f) e^{2\pi i f t} df. \quad (\text{B.2})$$

Tiempo (t) y frecuencia (f) representan las variables, recíprocas una de la otra, sobre las que actúa la transformación. Inicialmente, y como es más común, se conocerán los valores de h en una serie de n valores discretos¹ de tiempo (o en espacio real para el caso de transformadas espaciales),

$$h_k = h(t_k), \quad t_k = k\Delta, \quad k = 0, 1, \dots, n-1, \quad (\text{B.3})$$

siendo Δ el equiespaciado entre dos puntos de tiempo consecutivos. La transformada tendrá pesos también sobre n valores de frecuencias, la máxima de ellas limitada por la frecuencia crítica de Nyquist, $f_c = \frac{1}{2\Delta}$,

$$\tilde{h}_j = \tilde{h}(f_j), \quad f_j = \frac{j}{n\Delta}, \quad j = -\frac{n}{2}, \dots, \frac{n}{2} - 1. \quad (\text{B.4})$$

Esta limitación en el ancho de banda produce un efecto inherente denominado *aliasing* (ver figura B.1). Las componentes de Fourier para frecuencias superiores a la de Nyquist se pliegan sobre el rango de frecuencias accesible, sumándose a éstas y representando una función transformada que *no* es fiel a la real. En el caso

¹Aunque existen subrutinas que aceptan que n pueda factorizarse como combinación de los primeros números primos, resulta más eficaz si n es un número *radix*-2, esto es, $n = 2^m$ con m entero.

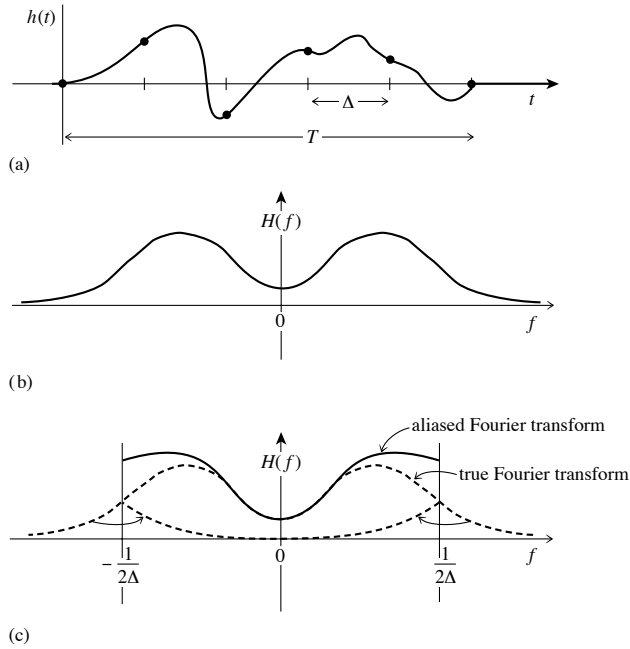


Figura B.1: Efecto de *aliasing* en la transformada de Fourier discreta. La figuras (a) y (b) representan la función original $h(t)$ y su transformada de Fourier exacta $\tilde{h}(f)$, respectivamente. En la figura inferior se destaca la diferencia entre la $\tilde{h}(f)$ exacta ('true') y la aproximada ('aliased') por la transformación discreta. Reproducido del capítulo 12 de la referencia [7].

de usar FFT, es usual almacenar las frecuencias positivas de la ecuación (B.4) en las primeras posiciones de la serie de datos transformados,²

$$\tilde{h}_j = \tilde{h}(f_j), \quad f_j = \frac{\text{modulo}(j, n)}{n\Delta}, \quad j = 0, 1, \dots, n-1. \quad (\text{B.5})$$

² $\text{modulo}(j, n)$ representa una función de uso en FORTRAN90, que da el valor entero r tal que $j = q \cdot n + r$, siendo q un entero para el que $|r| < |n|$.

Se pueden aproximar las ecuaciones (B.1) y (B.2) en esos puntos por,

$$\tilde{h}_j \approx \Delta \sum_{k=0}^{n-1} h_k e^{-2\pi i j k / n} = \Delta \tilde{H}_j, \quad (\text{B.6})$$

$$h_k \approx \frac{1}{n\Delta} \sum_{j=0}^{n-1} \tilde{h}_j e^{2\pi i j k / n} = \frac{H_k}{n\Delta}. \quad (\text{B.7})$$

El factor $1/n$ que aparece en h_k , debido a la discretización, es necesario para una correcta normalización, lo que se comprueba fácilmente mediante una sustitución directa de (B.6) en (B.7),

$$h_k = \frac{1}{n\Delta} \sum_{j=0}^{n-1} \left(\Delta \sum_{k'=0}^{n-1} h_{k'} e^{-2\pi i j k' / n} \right) e^{2\pi i j k / n} = \frac{1}{n} \sum_{k'=0}^{n-1} h_{k'} n \delta_{k,k'}. \quad (\text{B.8})$$

Los números definidos \tilde{H}_j y H_k carecen de escalas de separación en tiempos y frecuencias, y son las cantidades que suelen calcularse en las subrutinas de FFT.

B.2 Subrutinas FFT utilizadas

Para calcular los valores de \tilde{H}_j y H_k , diferentes subrutinas pueden tener distintos convenios para el signo de las fases o la normalización, así como también un número diferente de entradas al ser llamadas. Se han usado varias de ellas en esta Tesis y en esta sección se resumen las diferencias entre ellas a la hora de ser utilizadas, algo que puede resultar de utilidad para evitar errores en la programación.

La tabla B.1 contiene dos subrutinas usadas para transformadas en una dimensión. El código de la subrutina `four1` se encuentra en el libro de *Numerical Recipes* [7], mientras que la subrutina `zfft1d` pertenece a las librerías de Intel MKL (Math Kernel Library) [8].

En las tablas B.2 y B.3 se encuentra lo equivalente para las transformadas de Fourier espaciales en tres dimensiones (3D). La subrutina `fft` viene incluida en el paquete SIESTA [9] y está basada en la implementación de Clive Temperton [11]. La subrutina `sfftw_plan_dft_3d` forma parte del software libre FFTW

Tabla B.1: Subrutinas usadas para calcular FFT en una dimensión. En todos los casos $0 \leq j \leq n-1$ y $0 \leq k \leq n-1$.

Llamada	Directa/Inversa	Resultado
call four1(r,n,isign)	isign = -1	$z_j = \sum_{k=0}^{n-1} r_k e^{-2\pi i j k / n}$
	isign = +1	$r_k = \sum_{j=0}^{n-1} z_j e^{2\pi i j k / n}$
call zfft1d(r,n,isign,wsave)	isign = -1	$z_j = \sum_{k=0}^{n-1} r_k e^{-2\pi i j k / n}$
	isign = +1	$r_k = \frac{1}{n} \sum_{j=0}^{n-1} z_j e^{2\pi i j k / n}$

Tabla B.2: Subrutina presente en SIESTA [9] usada para calcular FFT en 3D. Llamada: call fft(r,nmeshg,isign,nsm). En todos los casos $0 \leq j_{1,2,3} \leq n_{1,2,3} - 1$ y $0 \leq k_{1,2,3} \leq n_{1,2,3} - 1$.

Directa/Inversa	Resultado
isign = +1	$z_{j_1,j_2,j_3} = \frac{1}{n_1 n_2 n_3} \sum_{k_1=0}^{n_1-1} \sum_{k_2=0}^{n_2-1} \sum_{k_3=0}^{n_3-1} r_{k_1,k_2,k_3} e^{-2\pi i j_1 k_1 / n_1} e^{-2\pi i j_2 k_2 / n_2} e^{-2\pi i j_3 k_3 / n_3}$
isign = -1	$r_{k_1,k_2,k_3} = \sum_{j_1=0}^{n_1-1} \sum_{j_2=0}^{n_2-1} \sum_{j_3=0}^{n_3-1} z_{j_1,j_2,j_3} e^{2\pi i j_1 k_1 / n_1} e^{2\pi i j_2 k_2 / n_2} e^{2\pi i j_3 k_3 / n_3}$

Tabla B.3: Subrutina presente en la librería FFTW [10] usada para calcular FFT en 3D. Llamada: call sfftw_plan_dft_3d(plan,n1,n2,n3,r,r,isign,1). En todos los casos $0 \leq j_{1,2,3} \leq n_{1,2,3} - 1$ y $0 \leq k_{1,2,3} \leq n_{1,2,3} - 1$.

Directa/Inversa	Resultado
isign = -1	$z_{j_1,j_2,j_3} = \sum_{k_1=0}^{n_1-1} \sum_{k_2=0}^{n_2-1} \sum_{k_3=0}^{n_3-1} r_{k_1,k_2,k_3} e^{-2\pi i j_1 k_1 / n_1} e^{-2\pi i j_2 k_2 / n_2} e^{-2\pi i j_3 k_3 / n_3}$
isign = +1	$r_{k_1,k_2,k_3} = \sum_{j_1=0}^{n_1-1} \sum_{j_2=0}^{n_2-1} \sum_{j_3=0}^{n_3-1} z_{j_1,j_2,j_3} e^{2\pi i j_1 k_1 / n_1} e^{2\pi i j_2 k_2 / n_2} e^{2\pi i j_3 k_3 / n_3}$

(*Fastest Fourier Transform in the West*) [10], y es una de las librerías de más alto rendimiento y fiabilidad. Esta programada en lenguaje C, por lo que desde Fortran90 hay que llamarla en dos etapas. Primeramente se *crea* un plan (variable de tipo integer(8) que guarda toda la información necesaria en memoria). Después se ejecuta el plan con la línea `call sfftw_execute(plan)`.

Bibliografía

- [1] J. W. COOLEY y J. W. TUKEY, *Math. Comput.* **19**, 297 (1965).
- [2] G. C. DANIELSON y C. LANCZOS, *J. Franklin Inst.* **233**, 365 (1942).
- [3] C. F. GAUSS, *Werke (Königliche Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen)* **3**, 265 (1866).
- [4] I. J. GOOD, *J. R. Statist. Soc. B* **20**, 361 (1958).
- [5] L. H. THOMAS, Using a computer to solve problems in physics, en *Applications of Digital Computers*, Ginn, Boston, 1963.
- [6] C. M. RADER, *Proc. IEEE* **56**, 1107 (1968).
- [7] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING, y B. P. FLANNERY, *Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing*, volumen 1 de *Fortran Numerical Recipes*, Cambridge University Press, The Pitt Building, Trumpington Street, Cambridge CB2 1RP, segunda edición, 1986, 1992.
- [8] Sitio web, <http://www.intel.com/>.
- [9] Sitio web, <http://www.uam.es/siesta/>.
- [10] Sitio web, <http://www.fftw.org/>.
- [11] C. TEMPERTON, *SIAM J. Sci. Stat. Comp.* **13**, 676 (1992).

DESARROLLO DE SOMMERFELD

El desarrollo de Sommerfeld puede utilizarse eventualmente para calcular integrales del tipo,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{(\varepsilon - \mu)/kT}}, \quad (\text{C.1})$$

en las que $H(\varepsilon)$ es una función que tiende a cero cuando $\varepsilon \rightarrow -\infty$ y que puede diverger polinómicamente cuando $\varepsilon \rightarrow +\infty$, y $f(\varepsilon)$ es la función de Fermi-Dirac para potencial químico μ y temperatura electrónica T (k es la constante de Boltzmann). Un desarrollo de Taylor apropiado en torno a $\varepsilon = \mu$ permite obtener una expresión aproximada para la integral en (C.1), en potencias pares de kT [1]. A orden cuadrático se puede escribir como,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} H(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon &\approx K_0(\mu) + K_2(\mu, kT) = \\ &= \int_{-\infty}^{\mu} H(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left. \frac{dH(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=\mu}. \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

C.1 Integrales en energía de la corriente túnel

Esta aproximación puede usarse para evaluar las integrales aparecidas en la sección 2.8,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [f_t(\varepsilon) - f_s(\varepsilon + eV)] \delta_{\eta_t}(\varepsilon - \varepsilon_t) \delta_{\eta_s}(\varepsilon - \varepsilon_s + eV) d\varepsilon, \quad (C.3)$$

donde el papel de $H(\varepsilon)$ en (C.1) ahora lo juega el producto de las funciones delta en (C.3), que son representadas por Lorentzianas,

$$\delta_{\eta_j}(\varepsilon - \varepsilon_j) = \frac{\eta_j}{\pi[(\varepsilon - \varepsilon_j)^2 + \eta_j^2]}, \quad (C.4)$$

y por tanto cumpliendo con creces las condiciones sobre $H(\varepsilon)$. Para iguales temperaturas electrónicas, $kT_t = kT_s = kT$, cabe una simplificación adicional restando las funciones de Fermi-Dirac, y dando lugar a una sola integral,

$$(e^{eV/kT} - 1) \int_{-\infty}^{+\infty} f(-\varepsilon) f(\varepsilon + eV) \delta_{\eta_t}(\varepsilon - \varepsilon_t) \delta_{\eta_s}(\varepsilon - \varepsilon_s + eV) d\varepsilon. \quad (C.5)$$

En el caso más general, y tras unas manipulaciones tediosas, el término independiente en el desarrollo queda como,

$$\begin{aligned} K_0 = D^{-1} & \left\{ \eta_s [\eta_t^2 - \eta_s^2 - (\varepsilon_t - \varepsilon_s + eV)^2] \arctan\left(\frac{\varepsilon_t}{\eta_t}\right) + \right. \\ & + \eta_t [\eta_t^2 - \eta_s^2 + (\varepsilon_t - \varepsilon_s + eV)^2] \arctan\left(\frac{\varepsilon_s}{\eta_s}\right) + \\ & + \eta_s [\eta_s^2 - \eta_t^2 + (\varepsilon_t - \varepsilon_s + eV)^2] \arctan\left(\frac{\varepsilon_t + eV}{\eta_t}\right) + \\ & + \eta_t [\eta_s^2 - \eta_t^2 - (\varepsilon_t - \varepsilon_s + eV)^2] \arctan\left(\frac{\varepsilon_s - eV}{\eta_s}\right) + \\ & + \eta_t \eta_s (\varepsilon_t - \varepsilon_s + eV) \times \\ & \left. \times \left[\log\left(\frac{\eta_t^2 + (\varepsilon_t + eV)^2}{\eta_t^2 + \varepsilon_t^2}\right) + \log\left(\frac{\eta_s^2 + (\varepsilon_s - eV)^2}{\eta_s^2 + \varepsilon_s^2}\right) \right] \right\}, \quad (C.6) \end{aligned}$$

donde se define el siguiente coeficiente,

$$D = \pi^2 [(\eta_t + \eta_s)^2 + (\varepsilon_t - \varepsilon_s + eV)^2][(\eta_t - \eta_s)^2 + (\varepsilon_t - \varepsilon_s + eV)^2]. \quad (\text{C.7})$$

Para el término K_2 aparecen multitud de Lorentzianas que pueden reagruparse, obteniendo seguidamente que,

$$K_2 = \frac{\pi^3}{3} \left\{ (kT_t)^2 \delta_{\eta_t}(\bar{\varepsilon}_t) \delta_{\eta_s}(\bar{\varepsilon}_s - eV) [\delta_{\bar{\varepsilon}_t}(\eta_t) + \delta_{\bar{\varepsilon}_s - eV}(\eta_s)] + \right. \\ \left. - (kT_s)^2 \delta_{\eta_t}(\bar{\varepsilon}_t + eV) \delta_{\eta_s}(\bar{\varepsilon}_s) [\delta_{\bar{\varepsilon}_t + eV}(\eta_t) + \delta_{\bar{\varepsilon}_s}(\eta_s)] \right\}. \quad (\text{C.8})$$

Bibliografía

- [1] N. W. ASHCROFT y N. D. MERMIN, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, 1976.

DENSIDAD PROYECTADA DE ESTADOS

La definición usual para la densidad de estados (DOS) en un sólido es [1],

$$\text{DOS}(E) = \frac{1}{N_k} \sum_{n,\mathbf{k}} \delta(E - E_n(\mathbf{k})), \quad (\text{D.1})$$

donde la suma en n corre sobre todas las bandas del sistema y la suma en \mathbf{k} sobre los puntos- k (la suma en componentes de espín se considera implícita). A veces es conveniente fijarse sólo en la contribución que ciertas partes del sistema tienen a esa suma total, por ejemplo para el caso de átomos de una determinada especie. Esta reducción se conoce como *densidad proyectada de estados*, PDOS (acrónimo del inglés *Projected Density Of States*), y su expresión puede deducirse de la DOS reescrita como,

$$\text{DOS}(E) = \sum_{n,\mathbf{k}} |\varphi_n(\mathbf{k})|^2 \delta(E - E_n(\mathbf{k})), \quad (\text{D.2})$$

donde se utilizan las autofunciones del Hamiltoniano $|\varphi_n(\mathbf{k})\rangle$, con energías $E_n(\mathbf{k})$, y que están normalizadas a la unidad, es decir, $|\varphi_n(\mathbf{k})|^2 = 1$.

D.1 Proyección sobre orbitales atómicos

Como ejemplo práctico para el caso de SIESTA [2], se pueden expandir esas funciones de onda en la base de orbitales atómicos $|\phi_\mu\rangle$, quedando que

$$|\varphi_n(\mathbf{k})\rangle = \sum_{\mu} c_{n\mu}(\mathbf{k}) |\phi_\mu\rangle, \quad (\text{D.3})$$

y siendo $c_{n\mu}(\mathbf{k})$ los pesos sobre cada función de base. En esta base además se cumplirá la siguiente normalización,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \text{DOS}(E) dE = \text{Número de orbitales}. \quad (\text{D.4})$$

Sustituyendo ya la expansión en la ecuación (D.2), y reorganizando todos los términos se obtiene que,

$$\text{DOS}(E) = \sum_{\mu} \left[\sum_{\nu} \sum_{n,\mathbf{k}} c_{n\nu}^*(\mathbf{k}) S_{\nu\mu} c_{n\mu}(\mathbf{k}) \delta(E - E_n(\mathbf{k})) \right] = \sum_{\mu} \text{PDOS}_{\mu}(E), \quad (\text{D.5})$$

donde $S_{\nu\mu} = \langle \phi_{\nu} | \phi_{\mu} \rangle$ es la matriz de solape entre los orbitales atómicos ν y μ . La expresión entre paréntesis en la ecuación (D.5) es la densidad de estados proyectada *sobre la base de orbitales atómicos*, aunque igualmente podría haberse utilizado cualquier otra base completa para el espacio de Hilbert del Hamiltoniano. A la hora de calcularla numéricamente, es común ensanchar artificialmente la delta de Dirac con gaussianas o lorentzianas, usando valores de unos 100 meV.

D.2 Proyección sobre autofunciones de un subespacio

Imaginemos, sin embargo, que nos interesa la densidad de estados proveniente de ciertos átomos [suma truncada en μ en la ecuación (D.5)], pero proyectada sobre una base distinta a la de orbitales atómicos. En concreto sobre *la base de autofunciones* del Hamiltoniano para ese subsistema, que será adecuada en esa zona del espacio. Esto puede resultar muy útil en casos como los de adsorción de moléculas en superficies tratados en esta Tesis, donde es más relevante analizar

los resultados proyectando sobre la base de orbitales moleculares. Restringiendo la suma en la ecuación (D.5) (cantidades primadas corren dentro del subsistema),

$$\sum_{\mu'} \text{PDOS}_{\mu'}(E) = \sum_{\mu'} |\chi_{\mu'}(\mathbf{k})|^2 \text{PDOS}_{\mu'}(E), \quad (\text{D.6})$$

donde se utilizan las autofunciones del subespacio, $|\chi_{\mu'}(\mathbf{k})\rangle = \sum_{\eta'} d_{\mu'\eta'}(\mathbf{k}) |\phi_{\eta'}\rangle$, con lo que se llega a,

$$\begin{aligned} \sum_{\mu'} \text{PDOS}_{\mu'}(E) &= \sum_{\eta'} \left[\sum_{\mu', \nu, \zeta'} \sum_{n, \mathbf{k}} \left(d_{\mu'\zeta'}^*(\mathbf{k}) S_{\zeta'\eta'} d_{\mu'\eta'}(\mathbf{k}) \right) \times \right. \\ &\quad \left. \times \left(c_{n\nu}^*(\mathbf{k}) S_{\nu\mu'} c_{n\mu'}(\mathbf{k}) \right) \delta(E - E_n(\mathbf{k})) \right] \\ &= \sum_{\eta'} \text{PDOS}_{\eta'}(E). \end{aligned} \quad (\text{D.7})$$

Mientras que el índice μ' siempre corre sobre los orbitales atómicos, ahora el índice η' selecciona las funciones de onda soluciones al Hamiltoniano del sistema reducido. De esta forma, y aunque no pueda hablarse propiamente de orbitales moleculares en el sistema adsorbido, se puede visualizar su contribución a la densidad de estados total, ayudando a identificar el carácter de la interacción adsorbato-sustrato.

En la Tesis se ha utilizado la implementación de la ecuación (D.7) realizada por Nicolás Lorente y Riccardo Rurali en su código ORBMOL [3], aplicable tanto para ficheros de salida de SIESTA [2], como de VASP [4].

Bibliografía

- [1] E. ECONOMOU, *Green's Functions in Quantum Physics*, volumen 7 de *Series in Solid-State Sciences*, Springer, tercera edición, 2006.
- [2] Sitio web, <http://www.uam.es/siesta/>.
- [3] N. LORENTE y R. RURALI, Comunicación privada.
- [4] Sitio web, <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>.